



**HAL**  
open science

# Étude des interactions ions-surface aux interfaces oxydes/solutions aqueuses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Zlanseu Tan

► **To cite this version:**

Zlanseu Tan. Étude des interactions ions-surface aux interfaces oxydes/solutions aqueuses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Autre. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT: 2023ORLE1005 . tel-04238322

**HAL Id: tel-04238322**

**<https://theses.hal.science/tel-04238322>**

Submitted on 12 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

## ÉCOLE DOCTORALE

*Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers*

**Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiations**

# THÈSE présentée par :

**Zlanseu Tan**

soutenue le : **28 février 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Science des matériaux

**Étude des interactions ions-surface aux interfaces oxydes/solutions aqueuses  
par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

### THÈSE dirigée par :

**M. DESCHAMPS Michaël**

Professeur, Université d'Orléans, CEMHTI, CNRS Orléans

### RAPPORTEURS :

**M. Bonhomme Christian**

Professeur, Sorbonne Université, LCMCP, CNRS Paris

**Mme Rollet Anne-Laure**

Chargée de recherche, PHENIX, Paris

### JURY :

**M. Bouchet Renaud**

Examineur, Professeur, Université de Grenoble, Président du jury

**Mme Rollet Anne-Laure**

Rapporteur, Chargée de recherche, PHENIX, Paris

**M. Bonhomme Christian**

Rapporteur, Professeur, Sorbonne Université, Paris

**Mme Pagnoux Cécile**

Examineur, Professeure, Université de Limoges, IRCER

**M. Ferrage Fabien**

Examineur, Directeur de recherche, ENS, Paris

**M. Sarou-Kanian Vincent**

Co-encadrant, Ingénieur de recherche, CEMHTI, Orléans

**M. Deschamps Michaël**

Directeur de thèse, Université d'Orléans, CEMHTI, Orléans



## Remerciements

Au soir de cette thèse, je commencerai par remercier de tout cœur, mon directeur de thèse Michaël Deschamps que j'appelle affectueusement « Monsieur », pour m'avoir offert l'opportunité d'apprendre à ses côtés. Avec Monsieur, j'ai appris à me surpasser, à remettre toujours en cause mon travail pour viser plus haut, à approfondir mes réflexions sur les sujets scientifiques, etc. Merci Monsieur pour tes remarques très pertinentes qui, toutes mises ensembles, ont abouti à ce manuscrit de thèse. Pour moi tu es et resteras mon mentor ; merci pour tout. J'ai aussi une pensée spéciale pour mon Co-encadrant, Vincent Sarou-Kanian qui pour moi est « tonton ». Tonton je ne sais par où commencer tant tu as enrichi cette aventure. Merci pour ton apport inestimable dans la mise en place et la réalisation des expériences. Merci pour nos discussions intéressantes sur l'interprétation des données : pour savoir le vrai sens du facteur d'efficacité d'inversion (rire), pourquoi le rubidium stagne à 0,28, ...merci pour ton expertise en un mot. Au-delà de cette thèse, j'ai eu une famille, un oncle pour la vie ; Merci tonton.

Je voudrais aussi remercier, par le bais de Mme Catherine Bessada, toute la direction du CEMHTI, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et de m'avoir permis de mener à bien cette thèse. Merci à toute l'équipe RMN qui a été disponible pour discuter sur les questions liées à la relaxation des noyaux quadripolaires. Grâce à eux, j'y vois un peu plus clair. Merci à Elodie SALAGER, à Franck FAYON, à Pierre FLORIAN, à Aydar RAKHMATULLIN, à Valerie MONTOUILLOUT, à Dominique MASSIOT, Nadia PELLERIN et à tous les jeunes chercheurs pour leur apport. Merci à mes voisines du bureau 17 (Amandine RIDOUARD, Maureen YEMBELE et Laura PIVETEAU), merci à Babacar DIALLO, un grand ami et conseiller, merci à Khashayar BAGHERI.

Merci à Cécile Pagnoux du côté de l'IRCER de Limoges qui m'a ouvert sans réticence les portes de son laboratoire, pour les mesures de potentiel zêta. Merci pour votre promptitude dans la réponse à mes mails et votre réactivité pour toutes les discussions auxquelles vous avez participées. Merci à Sandra ORY pour les mesures d'ATG, à Emmanuel VERON pour les expériences de microscopie et de diffraction, à Conchi ANIA et à Kana MAÏGA pour la potentiométrie, à Dani Kourati pour ses cours d'initiation au langage de programmation python.

Merci à Christophe SINTUREL de m'avoir recommandée auprès de Monsieur. Merci encore à tous.



*À mon époux Mikissiqué Issiaka Silue,*

*À ma mère Philomène Dea,*

*À toute ma famille,*

*Merci !!!*



# Table des matières

Remerciements .....	1
Introduction générale.....	9
Bibliographie.....	14
Chapitre I : Description des phénomènes de surface aux interfaces solide/liquide .....	19
I.1. Introduction.....	19
I.2. Chimie de surface des oxydes métalliques .....	19
I.2.1. Propriétés acido-basique de surface.....	19
I.2.2. Paramètres influençant l'acidité/basicité de surface des oxydes .....	20
I.3. Description de l'interface oxyde/solution aqueuse .....	22
I.3.1. Structuration de la surface des particules d'oxyde : interface eau/oxyde.....	22
I.3.2. Les charges électriques de surface .....	24
I.3.3. Interactions ions-surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse .....	26
I.3.4. Différentiation des ions dans la couche solvatée de surface.....	30
I.4. Méthodes de caractérisation des interfaces oxyde/solution aqueuse .....	32
I.4.1. Le potentiel zêta.....	33
I.4.2. Dosage des contre-ions adsorbés .....	35
I.5. La RMN appliquée aux phénomènes d'interface oxyde/solution aqueuse .....	39
Bibliographie.....	41
Chapitre II : Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	49
II.1. Propriétés intrinsèques des noyaux atomiques .....	49
II.1.1. Le magnétisme du noyau .....	49
II.1.2. Interaction de Zeeman .....	50
II.2. Déroulement d'une expérience RMN.....	52
II.2.1. Aimantation macroscopique .....	52
II.2.2. Excitation : perturbation de l'état d'équilibre.....	53
II.2.3. Évolution temporelle du vecteur aimantation : la relaxation.....	54



II.2.4. Quelques grandeurs caractéristiques du signal RMN .....	56
II.2.5. Sources d'élargissement de raie homogène et inhomogène .....	57
II.3. Description quantique de la RMN .....	58
II.3.1. Hamiltonien d'un système de spins .....	58
II.3.2. Interaction du déplacement chimique .....	60
II.3.3. Couplage-J .....	62
II.3.4. Couplage dipôle-dipôle direct .....	63
II.3.5. Interaction quadripolaire.....	64
II.4. Effets de la dynamique des ions et molécules sur les phénomènes de relaxation .....	69
II.4.1. Relaxation induite par le CSA .....	69
II.4.2. Relaxation induite par l'interaction dipolaire .....	70
II.4.3. Mécanismes de relaxation pour les noyaux quadripolaires .....	70
II.4.4. Mouvements moléculaires .....	72
II.4.5. Régimes de mouvement.....	76
II.5. Quantification par RMN .....	82
II.5.1. Quantification relative .....	83
II.5.2. Quantification absolue .....	84
II.6. Imagerie par résonance RMN .....	84
II.6.1. Principe général .....	84
II.6.2. Espace réciproque ou espace k .....	85
II.6.3. Encodage fréquentiel .....	85
Bibliographie .....	87
Chapitre III : Utilisation des ions de noyaux quadripolaires ( $I > 1/2$ ) comme sonde des phénomènes de surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse.....	91
III.1. Introduction .....	91
III.2. Description des systèmes d'étude .....	91
III.2.1. Nature de l'oxyde étudié .....	91

III.2.2. Caractéristiques des milieux électrolytiques .....	92
III.3. Optimisation des paramètres expérimentaux .....	93
III.3.1. Homogénéité de champ et courbe de nutation .....	93
III.3.2. Mesure de temps de relaxation longitudinal .....	96
III.3.3. Limitation de l'efficacité d'une impulsion RF .....	98
III.4. Utilisation de l'azote 14 ( $^{14}\text{N}$ ) comme sonde des phénomènes de surface dans le mélange $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$ .....	98
III.4.1. Protocole expérimental.....	98
III.4.2. Différenciation entre les signatures spectrales de $^{14}\text{N}$ et $^{15}\text{N}$ .....	99
III.4.3. Confirmation des hypothèses avancées : mesure du potentiel zêta de $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ .....	103
III.5. Analyse « indirecte » des variations du temps de relaxation transversal ( $T_2$ ) à travers à travers l'intensité du signal mesuré .....	104
III.5.1. Imagerie à une dimension (1D) par RMN.....	105
III.5.2. Spectroscopie quantitative à simple impulsion .....	110
III.6. Analyse directe des variations du temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ).....	120
III.6.1. Protocole expérimental.....	120
III.6.2. Lecture des phénomènes de relaxation du point de vue du protocole adopté ....	120
III.6.3. Évolution de la relaxation longitudinale en fonction de la concentration en solide .....	122
III.6.4. Effet de compétition des ions .....	126
III.6.5. Avantages et limitations des mesures de relaxation à haut champ.....	130
III.7. Conclusion partielle.....	131
Bibliographies .....	132
Chapitre IV : Évolution du processus de relaxation longitudinale pour un système à pH contrôlé : sensibilité de la réponse RMN .....	137
IV.1. Introduction.....	137

IV.2. Présentation et caractérisation préalable des systèmes étudiés (électrolyte et matériaux)	137
IV.2.1. Choix des oxydes et de l'électrolyte	137
IV.2.2. Morphologie et taille des grains	138
IV.2.3. Mesures de potentiel zêta	139
IV.2.4. Analyse thermogravimétrique	142
IV.2.5. Analyse infrarouge (IR)	144
IV.2.6. Bilan des propriétés de surface	146
IV.3. Sensibilité de la vitesse de relaxation longitudinale aux effets de pH sur la charge de surface	146
IV.3.1. Préparation des échantillons	147
IV.3.2. Cinétique d'équilibre des mélanges oxyde/solutions aqueuses	148
IV.3.3. Sensibilité de la réponse RMN de $^{23}\text{Na}$ et de $^{81}\text{Br}$ aux effets de pH	149
IV.3.4. Discussion : courbes de $R_1$ versus potentiel zêta	151
IV.3.5. Mécanisme sous-jacents de la relaxation induite par la modification du pH	153
IV.4. Détermination des propriétés physicochimiques des oxydes étudiés par RMN	154
IV.4.1. Propriétés acido-basiques de surface	155
IV.4.2. Vitesse de relaxation à la surface ( <b><i>R1, surf</i></b> ) et capacité d'adsorption de $\text{TiO}_2\text{P25}$ , $\text{TiO}_2\text{325mesh}$ et de AKP-30 - influence de la concentration des ions sur la relaxation	159
IV.5. Conclusion partielle	166
Bibliographie	168
Conclusion générale	173
Chapitre V : Figures et documents annexes	179

## Introduction générale

La description de l'interface dans les milieux hétérogènes solide/liquide est un point crucial dans la compréhension de ces systèmes ; l'interface est en effet le lieu des interactions et réactions qui donnent à ces systèmes leur propriétés macroscopiques. Cette problématique est commune à de nombreux domaines scientifiques. Elle gouverne par exemple les processus de stabilisation/déstabilisation des suspensions en science des colloïdes<sup>1,2</sup> ou encore la mouillabilité des roches au pétrole ou à l'eau en géologie<sup>3</sup>. On retrouve également la même problématique dans le domaine du ciment et du béton, où les frontières eau-grain sont le siège de réactions d'hydratation et de l'action des adjuvants<sup>4-7</sup>. Dans le béton armé en particulier, la diffusion des ions chlorure libres (issus de l'humidité, de la mer, ...) jusqu'aux armatures en acier entraîne la dépassement de ces dernières avec pour conséquence leur corrosion et la fragilisation de toute la structure<sup>8</sup>. Pour n'en citer qu'un dernier, l'interface électrode – électrolyte est au cœur des réactions induisant la formation de l'interphase électrolyte solide ou *Solid Electrolyte Interphase (SEI)* en anglais dans les dispositifs de stockage électrochimique d'énergie (Li-ions ici). Cette couche superficielle est d'une importance capitale puisqu'elle permet aux ions  $\text{Li}^+$  de se déplacer librement et isole le flux d'électrons<sup>9</sup>. Il s'y déroule aussi des transferts d'électrons<sup>10</sup> ou encore les dépôt de lithium solide (croissance de dendrites) qui peuvent entraîner des courts-circuits dans ces dispositifs<sup>11</sup>.

Au vue de l'importance de cette thématique, de nombreuses techniques expérimentales ont été développées et décrites dans la littérature afin de mieux appréhender ces phénomènes d'interfaces. Parmi les plus courantes nous pouvons citer le titrage potentiométrique qui renseigne sur les propriétés acido-basique (capacité à relarguer ou à capter les protons, type de groupes acide suivant le  $\text{pK}_a$ , charge nette superficielle, ...) de surface, des matériaux en milieu aqueux<sup>12-15</sup>. On compte aussi les techniques d'adsorption qui décrivent le modèle selon lequel les espèces de l'électrolyte s'adsorbent à la surface du matériau d'intérêt. Elles consistent à doser la concentration résiduelle des espèces restant dans le surnageant lorsque celui-ci est séparé du matériau solide après adsorption et donnent lieu à des isothermes d'adsorption. Ce dosage se fait généralement par des méthodes de spectroscopie<sup>16-18</sup>. Pour finir, on pourrait mentionner les techniques relevant de la mesure de phénomènes électrocinétiques tels que l'électroosmose, le potentiel d'écoulement (*streaming potential en Anglais*), le potentiel de sédimentation, l'électrophorèse, ou l'acoustophorèse. Tout comme le titrage potentiométrique, ces techniques caractérisent aussi l'acidité de surface des matériaux en suspension et leur interaction avec les espèces en solution<sup>19</sup>. En sortie, elles fournissent principalement le potentiel zêta ( $\zeta$ ) qui est une

grandeur caractéristique dépendante de paramètres tels que le pH, la force ionique, la taille des particules en suspension, la nature de l'électrolyte utilisé<sup>20,21</sup>, etc. Avec ces techniques, le potentiel zêta n'est pas mesuré ; il est plutôt déduit par calcul de grandeurs physiques (mobilité électrophorétique, amplitude sonore électrocinétique ou *ESA pour Electrokinetic Sonic Amplitude en anglais*, pression électroosmotique, potentiel ou courant d'écoulement, ...) qui, elles, sont mesurées. À côté de ces techniques expérimentales, une variété de formalismes théoriques (TLM, CCM, CD-MUSIC...) plus connus sous l'appellation de modèles de complexation de surface, utilisés pour modéliser ces phénomènes d'interface et expliquer les observations expérimentales ont aussi été mis en place<sup>22-24</sup>. Il n'y a cependant pas lieu de les développer dans le cadre de ce travail.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les interactions ions-surface d'interface, par le biais de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'intérêt de l'étude réside dans le fait d'appliquer les protocoles présentés dans ce manuscrit à des systèmes à forte teneur en ions et en solide comparés aux méthodes classiques. La problématique à laquelle nous tentons de répondre, peut se poser dans des milieux comportant des interfaces gel/électrode (des batteries tout solide) ou

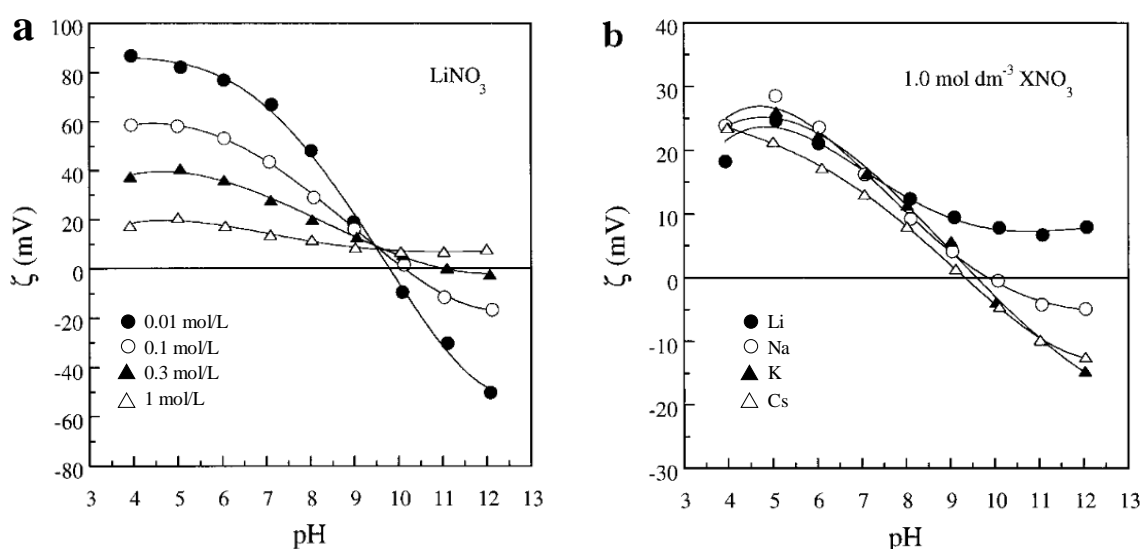


Figure 0-1 : Illustration de l'influence de la concentration en ions sur le potentiel zêta ( $\zeta$ ) mesuré par acoustophorèse pour un échantillon d'alumine alpha (AKP-30). a) évolution de  $\zeta$  en fonction de la concentration en ion  $\text{Li}^+$  dans du  $\text{LiNO}_3$  aqueux et b) influence de la nature du cation de l'électrolyte  $\text{XNO}_3$  ( $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) sur l'évolution du  $\zeta$  mesuré pour une concentration de  $1 \text{ mol/L}$ .<sup>20</sup>

électrode/électrolyte (des batteries métal-ions classiques), dans la catalyse hétérogène en général, dans les matériaux cimentaires avant la prise ou encore pour les méthodes de séparation ou de dépollution en chimie analytique ou de l'environnement par exemple. En effet, tous ces

systèmes, du fait de leur état non-colloïdal, peuvent être difficiles à étudier avec les techniques usuelles qui nécessitent généralement que les matériaux soient mis sous forme colloïdale. La technique comparative qui nous intéresse ici est la mesure de potentiel zêta par acoustophorèse ; cette technique a été pensée pour s'adapter à des suspensions colloïdales à teneurs élevées en ions (jusqu'à 1 mol/L par exemple). À travers cette technique, nous pouvons voir à la [Figure 0-1](#) l'influence de la concentration et de la nature des ions (cations ici) sur l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH. Plus la concentration est élevée, plus la magnitude du potentiel zêta est faible ; dans le cas de l'électrolyte à base de  $\text{LiNO}_3$  par exemple, la courbe obtenue à la concentration de 1 mol/L devient globalement positive (plus d'inversion de la charge de surface) sans informations supplémentaires réelles sur la contribution intrinsèque des cations  $\text{Li}^+$  et anions  $\text{NO}_3^-$  dans les mécanismes sous-jacents. Ce système pourrait de plus se complexifier si on augmente la teneur en solide du milieu puisqu'on introduirait dans le milieu des paramètres supplémentaires. En acoustophorèse en particulier, la teneur en solide doit être inférieur à 10 % volumique afin de rester dans le domaine de linéarité entre le signal ESA et la concentration de la suspension<sup>25</sup>.

Pour mener à bien cette étude, nous avons choisi de travailler sur des modèles simples obtenus à partir de trois différents oxydes : deux poudres commerciales de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dont l'une de structure cristalline anatase ( $\text{TiO}_2$ \_325mesh) et l'autre constituée à 80% d'anatase et à 20% de rutile ( $\text{TiO}_2$ \_P25) et une poudre commerciale d'alumine alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) connue sous l'appellation AKP-30 dans la littérature. Ces oxydes ont été choisis pour leur application dans une large variété de domaines scientifiques, tant en science fondamentale qu'en industrie et pour les nombreux challenges auxquels ils sont sujets. Le  $\text{TiO}_2$  par exemple est très populaire pour son activité photocatalytique, nécessaire à la décomposition et la dégradation des polluants organiques et inorganiques, des microorganismes, des composés organiques volatils, etc. Son activité est basée sur son caractère semi-conducteur, avec une bande interdite d'énergie égale à 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile.<sup>26</sup> Transparent dans le visible, le  $\text{TiO}_2$  devient actif lorsqu'il est exposé à une lumière ultra-violet ( $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ ). Cela induit la création de paires électrons/trous ( $e^-/h^+$ ) qui réagissent avec les substances adsorbées, susceptibles d'accepter ou de donner des électrons ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...). Il y a alors création de radicaux libres très actifs qui à leur tour, réagissent avec les polluants pour les oxyder et/ou les réduire. Cette propriété photocatalytique est limitée par plusieurs facteurs notamment le transfert des paires  $e^-/h^+$  aux interfaces solide/liquide, par l'affinité polluant-surface conditionnée par la charge de surface des particules, l'hydrophobie et l'hydrophilie à la fois du polluant et de l'oxyde, la taille des

particules, la teneur en solide du milieu, l'agrégation des particules, ....<sup>27,28</sup> En ce qui concerne l'alumine en général et AKP-30 en particulier, elle est beaucoup impliquée dans la synthèse et la mise en forme de matériaux céramiques par voie colloïdale. Là encore, les affinités entre particules et entre particules et ions/molécules sont des notions importantes d'autant plus qu'elles conditionnent la stabilité et l'instabilité de ces suspensions colloïdales. Pour maintenir les suspensions dispersées dans les systèmes à forte teneur en solide par exemple, bon nombre d'auteurs ont recours la plus par du temps à des stratégies telles que la fonctionnalisation de surface ou encore l'hétéroagglomération, dont le but est d'augmenter la répulsion entre particules afin de les maintenir dispersées.<sup>1,28,29</sup>

À partir de TiO<sub>2</sub>\_P25, TiO<sub>2</sub>\_325mesh et AKP-30, des séries d'échantillons ont été préparées en les mélangeant avec une variété d'électrolytes aqueux à base de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) et de bromure de lithium (LiBr), de sodium (NaBr), de rubidium (RbBr) et de césium (CsBr), selon des objectifs spécifiques visés. Les concentrations en ions des milieux hétérogènes ainsi obtenus variaient de 0,1 à 2 mol/L et celle en solide de 33 à 86% massique. Du point de vue de la RMN, nous avons tiré profit du caractère quadripolaire des ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) constituant ces électrolytes aqueux et de leur capacité à s'échanger rapidement entre les sites d'adsorption de surface et le volume de l'électrolyte. Pour comprendre tout l'enjeu de cette stratégie, il faut imaginer que lorsque ces noyaux quadripolaires chargés positivement s'approchent de la surface de particules (elles aussi chargées), leur nuage électronique est déformé. Cela crée autour d'eux, un gradient de champ électrique (EFG) qui fluctue au cours des échanges rapides entre la surface et le volume de l'électrolyte et pendant leur temps de résidence en surface. Ce phénomène induit une augmentation de leur vitesse de relaxation (transversale ou longitudinale) et un élargissement des raies spectrales. Notre stratégie s'appuie sur les notions d'adsorption, d'état de charge de surface ou encore d'affinité (ou interaction) ions-surface, qui sont essentielles pour décrire les interfaces solide/liquide.

Ce manuscrit de thèse est subdivisé en quatre chapitres. Au chapitre 1, nous faisons l'état de l'art des connaissances actuelles sur la surface des oxydes et leur comportement en milieu aqueux. Nous évoquons entre autres les questions relatives à l'origine des charges de surface de ces matériaux en milieu aqueux, la distribution des ions au voisinage de surfaces chargées, la différenciation des ions vis-à-vis d'un matériau donné suivant leur affinité et décrivons quelques méthodes de caractérisation usuelles. Le chapitre 2 présente la théorie de la RMN appliquée aux mélanges hétérogènes solide/liquide. En partant des notions communes à tout

type d'échantillon, nous orientons le lecteur vers des notions spécifiques, notamment celles liées à la dynamique des noyaux dans ces systèmes et à sa conséquence sur la vitesse de relaxation ou encore la forme de raie. Nous traitons plus particulièrement le cas des noyaux quadripolaires, qui sont les noyaux d'intérêt dans notre étude. Au chapitre 3 nous explorons les différentes possibilités d'expériences qu'offrent la RMN pour sonder ces interactions ions-surface. Nous y montrons aussi l'influence de l'interaction quadripolaire et de l'échange rapide entre sites sur l'évolution de la réponse RMN. L'étude s'achève avec le chapitre 4, dans lequel nous mettons en évidence la pertinence d'utiliser la RMN des noyaux quadripolaires comme technique d'analyse complémentaire pour la description des phénomènes d'interface pour les régimes de concentration en ions et en solide dans lesquelles les mesures de potentiel zêta peuvent être limitées (concentrations élevées en ions et/ou en solide).



## Bibliographie

1. Garcia-Perez, P., Pagnoux, C., Rossignol, F. & Baumard, J.-F. Heterocoagulation between SiO<sub>2</sub> nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicronparticles; influence of the background electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **281**, 58–66 (2006).
2. Cerbelaud, M. Hétéroagglomération de suspensions céramiques: une étude numérique. (Thèse de doctorat l'université de Limoges, 2008).
3. Somasundaran, P. & Zhang, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **52**, 198–212 (2006).
4. Flatt, R. J., Roussel, N. & Cheeseman, C. R. Concrete: An eco material that needs to be improved. *Journal of the European Ceramic Society* **32**, 2787–2798 (2012).
5. Bullard, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* **41**, 1208–1223 (2011).
6. Marchon, D. & Flatt, R. J. Mechanisms of cement hydration. in *Science and Technology of Concrete Admixtures* 129–145 (Elsevier, 2016).
7. Jawed, I. & Skalny, J. Alkalies in cement: A review. *Cement and Concrete Research* **8**, 37–51 (1978).
8. AMARNI, M. Durabilité des éléments en Béton Armé en milieu agressif Corrosion des Armatures. (MEMOIRE DE MAGISTER de l'Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2012).
9. Zhang, S. S., Xu, K. & Jow, T. R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **51**, 1636–1640 (2006).
10. Kim, S.-P., Duin, A. C. T. van & Shenoy, V. B. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources* **196**, 8590–8597 (2011).

11. Pu, K.-C. *et al.* Recently developed strategies to restrain dendrite growth of Li metal anodes for rechargeable batteries. *Rare Met.* **39**, 616–635 (2020).
12. Contescu, C., Popa, V. T., Miller, J. B., Ko, E. I. & Schwarz, J. A. Proton affinity distributions of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides and their relationship to catalyst activities for 1-butene isomerization. *Journal of Catalysis* vol. 157 244–258 (1995).
13. Contescu, C., Popa, V. T. & Schwarz, J. A. Heterogeneity of hydroxyl and deuteroyl groups on the surface of TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Journal of Colloid and Interface Science* **180**, 149–161 (1996).
14. Contescu, C., Jagiełło, J. & Schwarz, J. A. Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface. *Langmuir* **9**, 1754–1765 (1993).
15. Jang, H. M. & Fuerstenau, D. W. The Nature of Simple Monovalent Cation-Silica Interaction As Reflected in the Spin-Lattice Relaxation Time of <sup>23</sup>Na. *Langmuir* **3**, 1114–1118 (1987).
16. Ishida, K. *et al.* Surface speciation of Eu<sup>3+</sup> adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). *Journal of Colloid and Interface Science* **374**, 258–266 (2012).
17. Rabung, T., Geckeis, H., Kim, J.-I. & Beck, H. P. Sorption of Eu(III) on a Natural Hematite: Application of a Surface Complexation Model. *Journal of Colloid and Interface Science* **208**, 153–161 (1998).
18. Jin, Z., Gao, H. & Hu, L. Removal of Pb(II) by nano-titanium oxide investigated by batch, XPS and model techniques. *RSC Adv.* **5**, 88520–88528 (2015).
19. Luxbacher, T. *Electrokinetic properties of natural fibres*. *Handbook of Natural Fibres* (Elsevier Ltd, 2020).

20. Johnson, S. B., Scales, P. J. & Healy, T. W. The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on  $\alpha$ -Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Electrolyte Concentrations. *Langmuir* **15**, 2836–2843 (1999).
21. Kosmulski, M., Dahlsten, P., Próchniak, P. & Rosenholm, J. B. Electrokinetics at high ionic strengths: Alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **301**, 425–431 (2007).
22. Goldberg, S. USE OF SURFACE COMPLEXATION MODELS IN SOIL CHEMICAL SYSTEMS. *Advance in Agronomy* **47**, 233–329 (1992).
23. Hayes, K. F., Papelis, C. & Leckie, J. O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **125**, 717–726 (1988).
24. Hayes, K. F. & Leckie, J. O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **115**, 564–572 (1987).
25. Lebrette, S. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux : élaboration de couches céramiques par électrophorèse. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2002).
26. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 431–434 (2016).
27. Chen, D. *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* **268**, 121725 (2020).
28. Pringuet, A. Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2010).

29. Pagnoux, C., Serantoni, M., Laucournet, R., Chartier, T. & Baumard, J.-F. Influence of the temperature on the stability of aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 1935–1948 (1999).



## Chapitre I : Description des phénomènes de surface aux interfaces solide/liquide

### I.1. Introduction

Lorsqu'un oxyde métallique entre en contact avec un électrolyte aqueux, ses particules acquièrent des charges électriques de surface, du fait de l'ionisation des groupements fonctionnels qui les recouvrent. Ces charges sont généralement à l'origine de leur réactivité, notamment leur interactions et/ou réactions vis-à-vis de leur environnement (ions, molécules, autres particules, polymères...). Dans le cas particulier des interactions ions-surface, les charges de surface constituent l'élément clé, qui détermine l'affinité ou non des cations et anions du milieu électrolytique avec la surface. Une surface chargée positivement aura par exemple plus d'affinité avec les anions de l'électrolyte, alors qu'une surface négative aura une affinité plus forte avec les cations.

La compréhension de ces phénomènes d'interface est primordiale pour la mise en place de l'étude que nous proposons ici. En effet, du point de vue de la RMN qui est une sonde à l'échelle atomique, un ion qui présente une forte affinité avec la surface, dans ces mélanges solide/liquide, n'aura pas exactement la même réponse qu'un ion à faible affinité. Si nous connaissons *a priori* l'état de surface des oxydes que nous étudions et les mécanismes relatifs à la distribution des ions au voisinage de cette surface, nous pourrions donc aisément anticiper, comprendre et interpréter les résultats RMN que nous aurons.

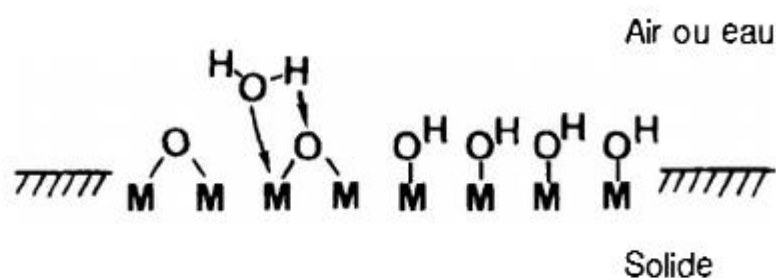
Dans la première partie de ce chapitre, nous aborderons la question liée à l'origine de ces charges de surface. Nous nous pencherons ensuite sur les modèles théoriques régissant la distribution des ions de l'électrolyte à proximité de ces surfaces chargées, et terminerons avec la présentation de techniques expérimentales que nous utiliserons pour appuyer l'interprétation de nos résultats.

### I.2. Chimie de surface des oxydes métalliques

#### I.2.1. Propriétés acido-basique de surface

À l'échelle microscopique, deux grandes familles d'espèces chimiques sont généralement présentes à la surface des oxydes : les ponts « métal-oxygène-métal (M-O-M) » et les groupes « métal-hydroxydes (M-OH) ». Ces derniers, qui sont les plus réactifs, proviennent de la chimisorption de molécules d'eau environnantes par les cations métalliques de surface. Ces cations, ayant une coordinance plus basse que celle des atomes de cœur, adsorbent des

molécules d'eau, qui se dissocient à leur tour, puis se recombinent pour laisser place aux groupements M-OH de surface : on parle d'hydratation de la surface (Figure I-1)<sup>1,2</sup>.



*Figure I-1: chimisorption de molécules d'eau sur une surface d'oxyde (hydratation): formation des groupements hydroxyles de surface<sup>1</sup>*

Dans les faits, la coordinance des cations de surface n'est jamais parfaite. Cela conduit à l'apparition de charges partielles négatives, positives ou nulles sur les groupes M-OH. Du point de vue des propriétés acido-basiques, ces groupements -OH de surface ont alors un caractère amphotère, de sorte qu'ils présentent des comportements acide, basique ou neutre selon le pH auquel on travaille.

### **I.2.2. Paramètres influençant l'acidité/basicité de surface des oxydes**

Ces propriétés acido-basiques de surface peuvent être influencées par des paramètres tels que la polarisation des groupes M-OH et la structure ou la variété (monocristal ou polycristal) cristalline des oxydes. Le premier affecte la force de la liaison entre le cation métallique (M) de surface et le -OH dans les groupes M-OH, pendant que le second conditionne tout simplement la nature des -OH de surface, dans les groupes M-OH. Ces propriétés nous permettront de comprendre plus loin pourquoi, dans les systèmes que nous étudions, deux oxydes n'ont pas exactement le même état de surface et donc la même réponse RMN en milieu aqueux.

#### **I.2.2.a. Polarisation des groupes de surface**

La polarisation de groupes de surface est un bon indicateur de la force de liaison entre le cation métallique (M) de surface et le -OH dans les groupes M-OH. Elle est étroitement liée à la taille de ces cations (plus précisément à leur potentiel ionique  $\frac{z}{r}$  où  $z$  = charge et  $r$  = rayon ionique) et traduit l'influence de cette taille sur l'acidité ou la basicité des groupements hydroxyles de surface. Plus le cation métallique est petit plus sa polarisation est intense et plus le transfert électronique ( $M \leftarrow O$ ) est important. Un tel oxygène de surface est moins basique, avec pour

conséquence un groupement -OH de surface plus acide. Plus le cation est gros, plus l'oxygène de surface et par conséquent le groupe -OH sont basiques.

Cette propriété est très importante puisqu'elle justifie en partie, le fait que tous les oxydes ne soient pas égaux (états de surface différents), en terme de propriétés acido-basiques en milieu aqueux. Le **Tableau I-1** donne un aperçu de l'influence de la taille du cation métallique ( $r$ ) sur le caractère acide ou basique des oxydes. Comme on peut le constater, c'est surtout leur pouvoir polarisant, traduit par le potentiel ionique  $\frac{z}{r}$  qui est important. Plus ce paramètre est grand, plus l'oxyde est acide (cas de  $\text{SiO}_2$ ), et plus il est petit, plus l'oxyde est basique (cas de  $\text{MgO}$ ).

*Tableau I-1 : Propriétés acido-basique de quelques oxydes en fonction du pouvoir polarisant du cation dans les groupes M-OH. Ici, Mc=Mg, Zn, Al, Ti, Si et W. Le préfixe « + » est mis pour insister sur le caractère acide ou basique.*

Oxyde	z	Rayon r (pm)	z/r	propriété
MgO	+ II	72	0,028	+ basique
ZnO		74	0,027	basique
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	+ III	54	0,05	Neutre à basique
TiO <sub>2</sub>	+ IV	61	0,06	Acide à basique
SiO <sub>2</sub>		40	0,1	acide
WO <sub>3</sub>	+ VI	60	0,1	+ acide

### I.2.2.b. Structure ou variété cristalline

À la surface des particules d'oxyde, les groupes -OH ne s'équivalent pas non plus. Suivant la structure ou la variété (monocristal ou polycristal) cristalline de ces oxydes, les -OH peuvent être mono-, di- ou tricoordinés, résultant ainsi à des propriétés acido-basiques totalement différentes<sup>1,3</sup>.

Dans la pratique, c'est surtout l'orientation cristalline des surfaces exposées qui est déterminante. Tougerti et al.<sup>4,5</sup> ont montré par exemple, qu'un monocristal d'alumine alpha ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) orienté (0 $\bar{1}$ 12) adsorbait du  $\text{Ni}^{2+}$  à sa surface pour former  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , alors qu'il n'y avait pas d'adsorption pour un monocristal du même polymorphe orienté (0001). Ils ont attribué ces observations au fait que les -OH à la surface de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(0 $\bar{1}$ 12) étaient monocoordinés par les atomes d'aluminium (Al) de surface alors que ceux de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(0001) étaient dicoordinés.

Il faut comprendre ici que la coordinance des groupements -OH de surface définit la charge partielle qu'ils portent. Si on considère toujours l'exemple de l'alumine alpha, un -OH



monocoordiné porte une charge partielle de  $-0,25$ , alors qu'un  $-OH$  dicoordiné porte une charge partielle nulle<sup>4,5</sup>. Cette observation est bien corroborée par les études de Knözinger et Ratnasamy, Contescu et al., Hiemstra et al., Catalano et al., et Webber et al.<sup>6-10</sup> qui mettent en exergue la présence à la fois de groupes  $-OH$  de surface mono, di- et tricoordinés dans un échantillon de  $\alpha-Al_2O_3$  polycristallin (différence d'orientation et donc de face ou arrêtes exposés d'une particule à une autre) et montrent que la charge partielle de surface varie en fonction de la coordinance de ces groupements (Figure I-2).

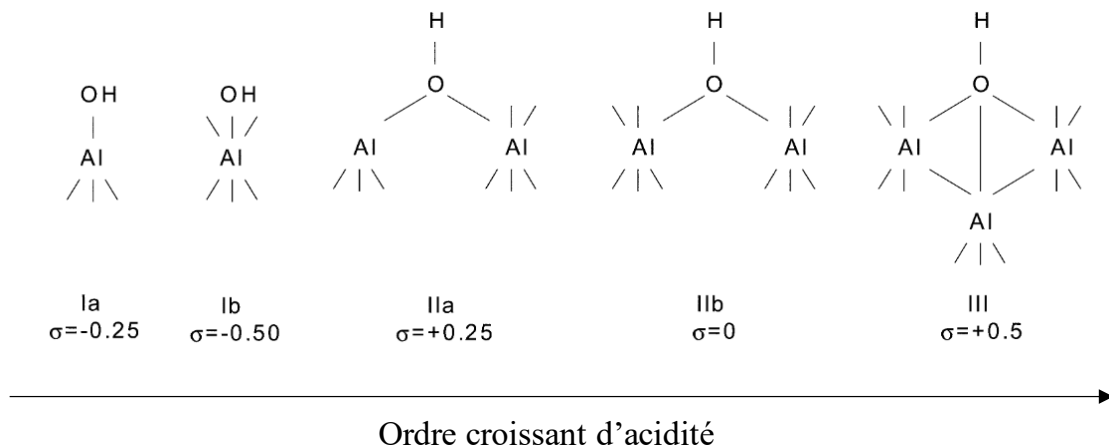


Figure I-2: les différents types de groupes hydroxyles observables à la surface d'une particule d'oxyde d'alumine alpha ( $\alpha-Al_2O_3$ ). Les notations I (Ia et Ib), II (IIa et IIb) et III désignent respectivement les notions de mono-, di- et tricoordination des  $-OH$  par les atomes d'aluminium<sup>11</sup>

### I.3. Description de l'interface oxyde/solution aqueuse

Sachant maintenant que les oxydes métalliques ont des propriétés acido-basique intrinsèques, il convient de s'interroger sur ce qu'il se passe, lorsque ces oxydes se retrouvent dans des milieux aqueux (électrolytes), semblables à ceux étudiés dans cette thèse. Plus spécifiquement, nous nous intéresserons dans ce paragraphe, aux interactions entre les molécules d'eau et la surface, et aux interactions entre les ions de l'électrolyte et la surface. Au cours de notre développement, nous ferons mention régulièrement de l'influence des phénomènes décrits, sur la potentielle réponse RMN renvoyée par le système.

#### I.3.1. Structuration de la surface des particules d'oxyde : interface eau/oxyde

En milieu aqueux, les oxydes par l'intermédiaire de leurs groupes de surface, développent des interactions fortes avec les molécules d'eau environnantes. Au-delà de la couche d'eau chimisorbée, responsable de l'hydroxylation de surface, on retrouve un certain nombre de couches d'eau supplémentaires (couches de solvation). Celles-ci sont physisorbées et liées

entre elles par un réseau de liaisons hydrogène (Figure I-3) : on parle d'hydratation ou de structuration de surface.

L'épaisseur totale de ces couches d'eau en interaction avec la surface, dépend de la nature de l'oxyde et varie de quelques Angströms (Å) à quelques dizaines de Å. Pour illustration, des particules d'oxyde de fer gamma ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en suspension dans une solution aqueuse à pH = 2, entraînent dans leur mouvement, une couche d'eau de 30 Å d'épaisseur<sup>1</sup>.

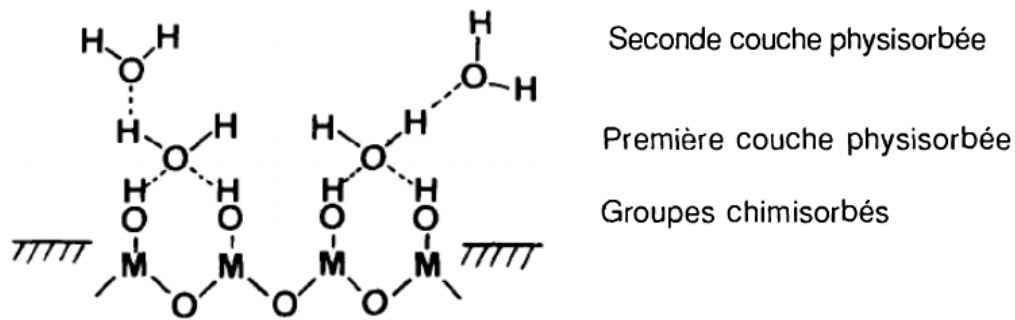


Figure I-3: adsorption de l'eau sur la surface d'un oxyde : structuration de la surface des oxydes<sup>1</sup>

Tout comme l'état de surface intrinsèque des oxydes n'est pas le même, leur capacité à structurer les couches d'eau dans leur voisinage immédiat ne s'équivaut pas. Certains oxydes ont naturellement tendance à entraîner une forte structuration (oxydes « structurants ») des couches d'eau de surface, alors que d'autres ne les structurent que très peu (faible hydratation de surface = oxydes « déstructurant »). Dans la littérature les auteurs font un parallèle étroit entre ces comportements et la chaleur d'immersion de ces oxydes dans l'eau<sup>12,13</sup>. Il s'agit d'une grandeur thermodynamique, qui représente la quantité de chaleur dégagée lorsqu'un oxyde est immergé dans l'eau. La chaleur d'immersion est en réalité une « enthalpie d'immersion »<sup>14,15</sup>.

Les oxydes à forte chaleur d'immersion, qui sont aussi des oxydes à caractère neutre à basique, favorisent la structuration de la surface alors que ceux à faible chaleur d'immersion (oxyde très acide, PCN < 4, où le point de charge nulle (PCN) est le pH pour lequel la surface de l'oxyde est neutre) la défavorisent. C'est le cas par exemple de la silice (SiO<sub>2</sub>) qui est « déstructurante » avec une chaleur d'immersion de 88 à 182 ergs.cm<sup>-2</sup>, pendant que le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> - rutile) et l'alumine  $\alpha$  sont « structurantes » avec des chaleurs d'immersion respectives de 550 et 773 ergs.cm<sup>-2</sup><sup>13</sup> (1 erg = 10<sup>-7</sup> joules). De façon générale, les oxydes à caractère acide, c'est-à-dire PCN < 4 présentent un pouvoir déstructurant sur les molécules de solvant environnantes alors que les autres ont un pouvoir structurant<sup>13</sup>.

La structuration de la surface des oxydes a une conséquence certaine sur la réponse RMN d'une espèce chimique (ion, molécule, via la RMN d'un noyau donné) se retrouvant aux interfaces solide/liquide. En effet, la mobilité de ces espèces est réduite. Cela se traduit du point de vue des propriétés purement magnétiques, par une diminution de la valeur des temps de relaxation transversale ( $T_2$ ) et longitudinale ( $T_1$ ), qui sont des grandeurs caractéristiques en RMN<sup>1,16</sup>. Par exemple le  $T_1$  (ou  $T_2$ ) des protons de l'eau dans cette couche structurée, sera toujours plus faible que la valeur de  $T_1$  (ou  $T_2$ ) dans de l'eau libre (en absence d'oxyde). Cela correspond inversement à des vitesses de relaxation ( $R_1 = \frac{1}{T_1}$  et  $R_2 = \frac{1}{T_2}$ ) plus rapides aux interfaces par rapport à la vitesse dans le liquide libre.

### I.3.2. Les charges électriques de surface

Pour aller plus loin dans la description de l'interface oxyde/solution aqueuse, il faut prendre en compte en plus, l'exacerbation de ces propriétés acido-basiques lorsque ces oxydes sont au contact d'un électrolyte aqueux. Le réseau de liaisons hydrogène présent dans ces milieux, facilite l'accès à la surface aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  et leur permet ainsi de participer à des réactions d'ionisation avec les hydroxyles de surface (tout en conservant la structure de l'eau de surface).

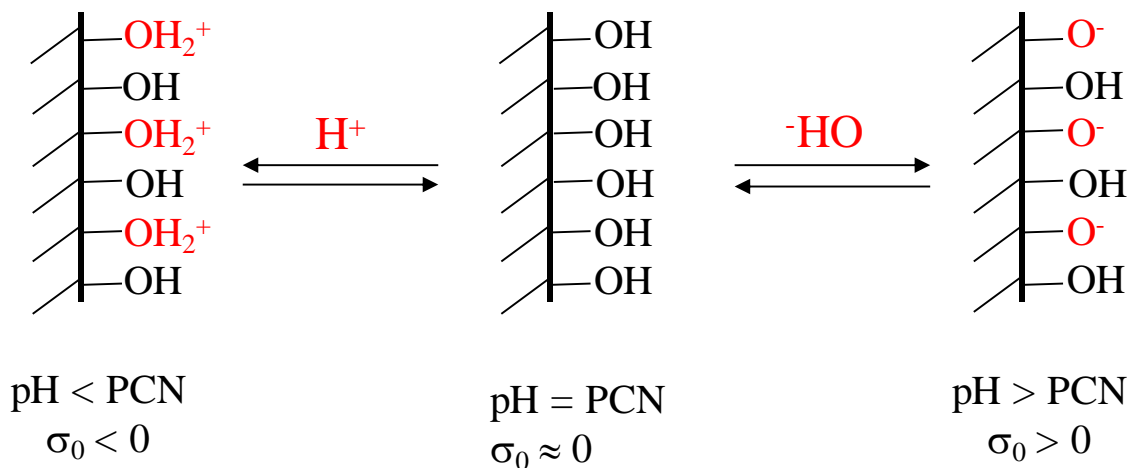


Figure I-4 : variation de la charge nette de surface d'un oxyde en fonction du pH du milieu

Une fois à la surface, les  $H^+$  sont chimisorbés sur les hydroxyles (protonation) à caractère basique alors que les  $OH^-$  déprotonent les hydroxyles à caractère acide (Figure I-4). Cela conduit à une ionisation des groupements hydroxyles de surface selon les réactions d'équilibres suivantes :





La conséquence de cet équilibre consiste en l'apparition d'une densité superficielle de charge globale nette ( $\sigma_0$ ), qui prend en compte la concentration totale des sites chargés (positifs ou négatifs) de surface. Son expression mathématique est de la forme :

$$\sigma_0 = \left(\frac{F}{A}\right) ([M - OH_2^+] - [M - O^-]) \quad (C.cm^{-2}) \quad (I-3)$$

F est la constante de Faraday (95000 C.mol<sup>-1</sup>), A est la surface totale des particules (m<sup>2</sup>. L<sup>-1</sup>) et [M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>] et [M - O<sup>-</sup>] sont les concentrations respectives des sites positifs et négatifs de surface (en mol.L<sup>-1</sup>).

Suivant les propriétés acido-basiques de l'oxyde, la charge nette de surface peut être positive, négative ou nulle<sup>1</sup>. On définit son signe généralement à partir du point de charge nulle (PCN), qui représente le pH pour lequel la surface de l'oxyde est neutre. À pH < PCN par exemple, l'oxyde présente un caractère basique avec une surface chargée positivement alors qu'à pH > PCN, la surface de l'oxyde est plutôt acide (surface chargée négativement)<sup>1-3</sup>. Les équilibres des équations (I-1) et (I-2) permettent de définir le PCN suivant l'expression :

$$PCN = 1/2 (pKa^- + pKa^+) \quad (I-4)$$

Le [Tableau I-2](#) présente des valeurs de PCN pour quelques oxydes simples. Si on prend l'exemple de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et qu'on s'en tient aux propriétés ci-dessus, elle présente un comportement basique et une surface positive à pH < 9 et un comportement acide et donc une surface négative à pH > 9. Pour n'en citer qu'un dernier, SiO<sub>2</sub> présente un comportement basique et une surface positive à pH < 2 et un comportement acide pour une surface négative à pH > 2.

*Tableau I-2: Valeurs de PCN pour quelques oxydes simples<sup>1</sup>*

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	$\gamma$ -FeOOH	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
PCN	2	6,6	6,7	6,6	7,4	9	12,4

Au sens strict du terme, le PCN désigne l'absence totale de charges à la surface des oxydes ([M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>] = [M - O<sup>-</sup>] ≈ 0, que des [M - OH] en surface). Dans la réalité, la charge de surface peut être tout aussi nulle lorsqu'on a autant de groupes ionisés positifs que négatifs en présence ([M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>] = [M - O<sup>-</sup>] ≠ 0). Dans ce cas de figure, on parle de point isoélectrique (IEP) au lieu de PCN. Il est possible de dissocier ces deux grandeurs en évaluant les ratios [M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>]/[M - OH] et [M - O<sup>-</sup>]/[M - OH] en fonction de pKa<sup>-</sup> et pKa<sup>+</sup> :

$$pKa^- - pKa^+ = \Delta pKa = \log \left( \frac{[M - OH]^2}{[M - O^-][M - OH_2^+]} \right) \quad (I-5)$$

Lorsque  $\Delta pKa > 3$  (cas de la plupart des oxydes), on considère la fraction de groupements ionisés négligeable devant celle des groupements -OH neutres, à charge de surface ( $\sigma_0$ ) nulle. Dans ce cas, on peut se permettre de parler de PCN<sup>14</sup>.

Si  $N_s$  est la concentration superficielle de sites de surface avant ionisation, son expression après ionisation devient :

$$N_s = \frac{1}{A} ([M - OH] + [M - OH_2^+] + [M - O^-]) \quad (\text{sites}/\text{nm}^2) \quad (I-6)$$

Où les paramètres gardent les mêmes définitions que précédemment<sup>1,18</sup>. L'équation (I-6) répond au principe de la conservation de la matière, puisqu'une partie des M-OH de départ s'est convertie en groupes M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et M - O<sup>-</sup> après ionisation.

### I.3.3. Interactions ions-surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse

Maintenant que nous connaissons la structure de l'eau aux interfaces solide/liquide et que nous savons comment se forment les charges de surface, intéressons-nous à présent aux interactions entre ces surfaces chargées et les ions de l'électrolyte.

#### I.3.3.a. Modèle de la double couche électrique

Le modèle de la double couche électrique permet de décrire la distribution des ions de l'électrolyte à la surface d'un matériau électriquement chargé. Son formalisme, introduit par Stern, est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy et Chapman introduits plus tôt<sup>19</sup>. Ce modèle s'appuie sur la perturbation électrique qui s'établit dans les environs des particules, après l'apparition de charges de surface.

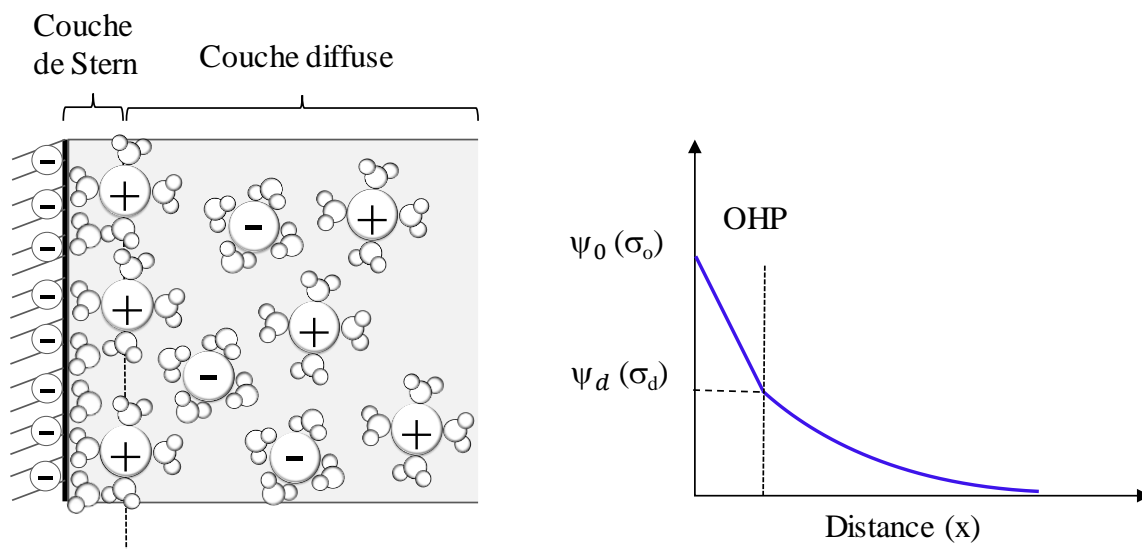
Pour compenser la perturbation engendrée par l'apparition des charges électriques et assurer l'électroneutralité du milieu, les particules chargées attirent à leur surface des ions de signe opposé (contre-ions), sous l'action de forces électrostatiques. Ces contre-ions forment une couche fine et rigide appelée couche compacte ou couche de Stern, dans laquelle ils adoptent une disposition sous forme d'un plan parallèle à la surface chargée. Ces deux couches chargées (surface et contre-ions) sont assimilées à deux plaques d'un condensateur plan.

Du fait de la structuration de surface par les molécules d'eau, les contre-ions sont fortement liés dans la couche de Stern. Le potentiel électrique y décroît linéairement de  $\psi_0$  jusqu'à

atteindre une valeur  $\psi_d$ , qui est le potentiel au plan de cisaillement (ou de glissement), encore appelé plan externe d'Helmholtz (OHP). Ce plan constitue à la fois la distance minimale d'approche des contre-ions à la surface et la frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse décrite ci-après.

Au-delà de l'OHP, on trouve des contre- et de co-ions (ions de même signe) disposés cette fois, sous forme de couche diffuse (désordonnée) et non de couche plane. Cette disposition est la résultante d'une compétition entre les forces électrostatiques de surface et l'agitation thermique. Le potentiel électrique dans la couche diffuse décroît exponentiellement et varie de  $\psi_d$ , jusqu'à son annulation dans le volume de l'électrolyte. La charge électrique de cette couche diffuse ( $\sigma_d$ ), représente la contre-charge de la particule. Elle compense la charge électrique de surface ( $\sigma_0$ ) avec un bilan d'électroneutralité qui impose :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (I-7)$$



*Figure I-5: modèle de la double couche électrique (modèle de Stern). À gauche : distribution des ions de l'électrolyte au voisinage d'une surface chargée. À droite : évolution du potentiel en fonction de la distance d'avec la surface.*

La représentation schématique de la double couche électrique ainsi que l'évolution du potentiel électrique au sein de cette couche est donnée par la Figure I-5.

### 1.3.3.b. Modèle de la triple couche électrique

Graham introduit le modèle de la triple couche électrique, pour distinguer dans la couche de Stern, les contre-ions adsorbés au niveau de l'OHP (séparés de la surface par des molécules d'eau), de ceux adsorbés spécifiquement<sup>20</sup>. La notion d'adsorption spécifique fait référence aux ions qui arrivent à pénétrer la couche de Stern, pour former des liaisons chimiques à la

surface. Ce type d'ions forme la couche interne d'Helmholtz (IHP), liée à la surface sans molécules de solvant intermédiaires (Figure I-6).

Les cations divalents tels que le  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , sont connus pour faire de l'adsorption spécifique (liaisons chimiques) à la surface de l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )<sup>21,22</sup>, de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>23</sup> et de l'oxyde de graphène<sup>24</sup> par exemple. Quant aux cations alcalins, ils sont généralement considérés comme localisés au niveau de l'OHP. Dans certains cas particuliers, on peut néanmoins trouver des ions alcalins dans l'IHP. C'est ce que mettent en lumière Yeongkyoo Kim et R. James Kirkpatrick dans leur étude comparative de l'adsorption de  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$  à la surface de l'illite, de la kaolinite, du gel de silice et de la boehmite. Ils montrent, par le biais d'expériences RMN que le  $\text{Cs}^+$  s'adsorbe à la fois dans l'IHP et l'OHP en milieu aqueux alors que  $\text{Na}^+$  ne s'adsorbe que dans l'OHP<sup>25</sup>.

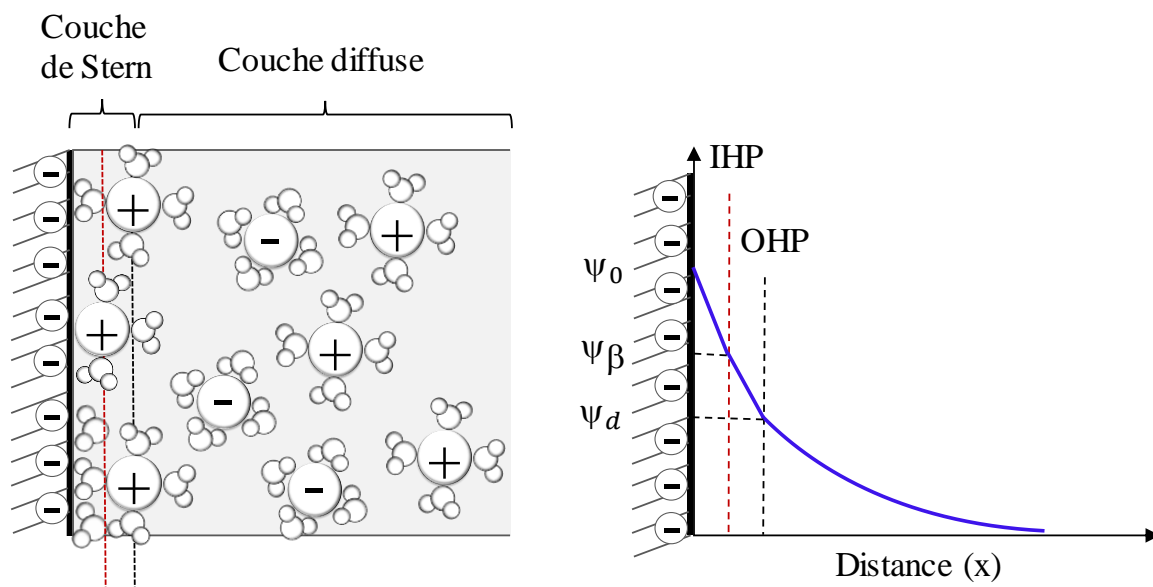


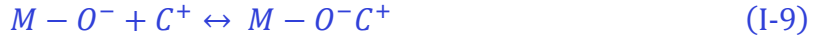
Figure I-6: modèle de la triple couche électrique (modèle de Stern-Graham). À gauche : distribution des ions de l'électrolyte au voisinage d'une surface chargée. À droite : évolution du potentiel en fonction de la distance avec la surface.

En considérant le formalisme de la triple couche électrique, la condition d'électroneutralité dans le milieu s'écrit :

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (\text{I-8})$$

Avec  $\sigma_\beta$  la charge au niveau de l'IHP.  $\sigma_0$  et  $\sigma_d$  ont été définis dans les équations précédentes.

Quel que soit la nature de l'adsorption (spécifique ou non), les équilibres (simplifiés) entre ions et sites (positifs et négatifs) de surface peuvent s'écrire :



L'expression de la charge de surface  $\sigma_0$  est modifiée de ce fait et devient :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} ([M - OH_2^+] + [M - OH_2^+A^-] - [M - O^-] - [M - O^-C^+]) \quad (I-11)$$

Dans l'équation (I-11), F, A, [M - O<sup>-</sup>] et [M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>], gardent les mêmes définitions que précédemment. [M - OH<sub>2</sub><sup>+</sup>A<sup>-</sup>] et [M - O<sup>-</sup>C<sup>+</sup>] représentent les concentrations d'anions (A<sup>-</sup>) et de cations (C<sup>+</sup>) adsorbés sur les sites négatifs et positifs de surface. La charge au niveau de l'IHP ( $\sigma_\beta$ ) et de la couche diffuse ( $\sigma_d$ ) vaut :

$$\sigma_\beta = \frac{F}{A} ([M - OH_2^+A^-] - [M - O^-C^+]) \quad (I-12)$$

$$\sigma_d = \frac{F}{A} ([M - OH_2^+] - [M - O^-]) \quad (I-13)$$

Si  $N_s$  est toujours la concentration superficielle de sites, son expression dans cette nouvelle configuration s'écrit<sup>1</sup> :

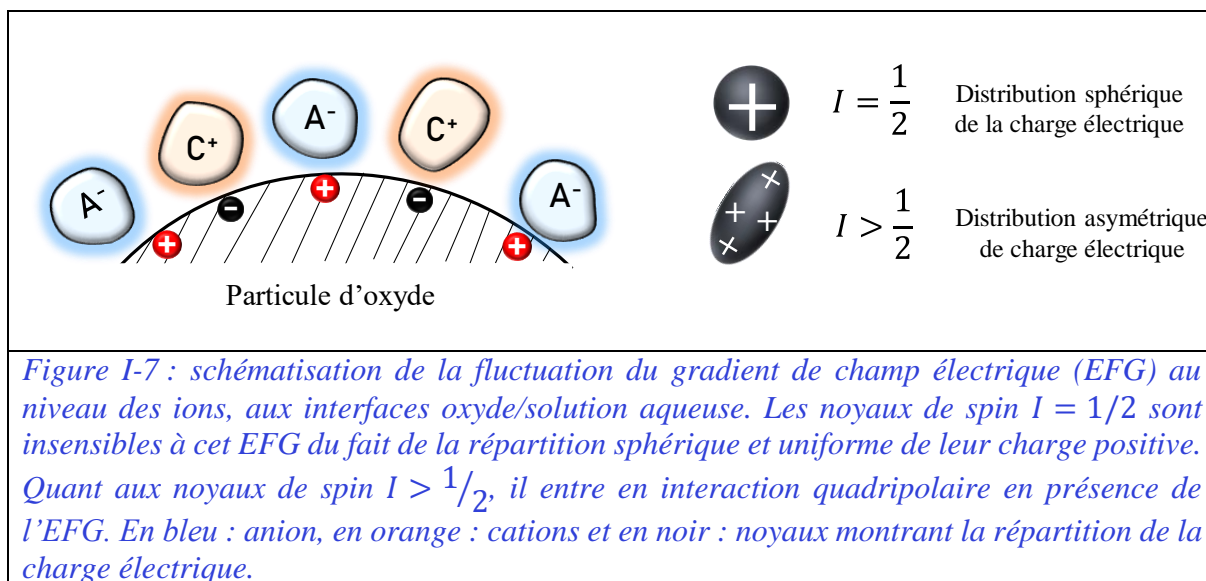
$$N_s = \frac{1}{A} ([M - OH] + [M - OH_2^+] + [M - O^-C^+] + [M - O^-] + [M - OH_2^+A^-]) \quad (I-14)$$

### 1.3.3.c. Influence des interactions ions-surface sur les propriétés électriques des noyaux des ions aux interfaces

En RMN, on s'intéresse au noyau atomique. Celui-ci étant entouré d'un nuage électronique, il peut être sensible, dans certaines conditions, à la fluctuation du gradient de champ électrique (EFG) induit par la déformation du nuage électronique résultant des interactions à l'interface oxyde/solution aqueuse (Figure I-7).

Lorsqu'on manipule des ions dans lesquelles les noyaux étudiés ont un spins  $I = 1/2$  (F<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pour <sup>15</sup>N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour <sup>15</sup>N, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pour <sup>31</sup>P...), on manipule des noyaux pour lesquels la charge électrique (positive) est répartie uniformément suivant une symétrie sphérique. Vis-à-vis de leur environnement, ceux-ci sont perçus comme des charges ponctuelles. Dans ces conditions, l'interaction entre ces noyaux et l'EFG créé aux interfaces est nulle.





Dans le cas d'ions pour lesquelles les noyaux étudiés ont un spin  $I > 1/2$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  pour  $^{14}\text{N}$ ,  $\text{NO}_3^-$  pour  $^{14}\text{N}$  ...), la situation est différente. La distribution de la charge électrique à la surface de ces noyaux n'est pas sphérique, ce qui induit une interaction non nulle entre ces noyaux et l'EFG aux interfaces<sup>26</sup>. Cette interaction n'est pas anodine puisqu'il s'agit de l'interaction principale que nous exploiterons dans cette étude (du point de vue des expériences RMN) : c'est l'interaction quadripolaire. Nous reviendrons sur la définition de cette interaction ainsi que sur les notions de spin dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

### I.3.4. Différentiation des ions dans la couche solvatée de surface

Vis-à-vis des particules d'oxydes chargées, les ions de l'électrolyte ne sont pas tous égaux. Les interactions ions-surface peuvent être plus ou moins fortes selon la nature des ions et leur affinité avec la surface. Dans ce paragraphe, nous abordons les questions liées aux paramètres qui déterminent cette affinité.

#### I.3.4.a. Hydratation des cations

Lorsqu'on ajoute un soluté ionique ( $\text{NaCl}$  par exemple) ou polaire dans de l'eau, celui-ci se dissout. Les ions sont dissociés par hydratation du fait de la polarité ( $\mu = 1,84$  Debye) de l'eau et de sa forte constante diélectrique ( $\epsilon = 78,5$ ) ; l'interaction ion-solvant est plus forte que l'interaction ion-ion. Les molécules d'eau les plus fortement liées aux ions forment leur première sphère de solvation et le nombre de molécules d'eau dans cette sphère de solvation varie selon la nature de l'ion. Un cation lithium ( $\text{Li}^+$ ) par exemple est entouré de 4 molécules d'eau<sup>1</sup> alors qu'un anion bromure ( $\text{Br}^-$ ) possède 6 à 8 molécules d'eau dans sa première sphère de solvation<sup>27-31</sup>. Le paramètre régissant l'état d'hydratation de ces ions est leur potentiel

ionique  $\frac{Z}{r}$ . Plus le potentiel ionique est élevé, plus l'ion est polarisant et plus son enthalpie d'hydratation est faible. Il a alors une affinité plus élevée avec les molécules d'eau de sa première sphère de solvation ; on dit qu'il est plus hydraté<sup>1</sup>. C'est ce que montre par exemple le [Tableau I-3](#), lorsqu'on compare les paramètres des cations de la colonne des alcalins entre eux. On s'aperçoit aisément qu'en milieu aqueux, l'hydratation se fait suivant la séquence  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . Au-delà de la première sphère de solvation, les cations possèdent des sphères de solvations externes (deuxième, troisième...) qu'ils entraînent dans leur mouvement (diffusion) à travers la solution. Le nombre de couches d'eau entraînées est aussi étroitement lié au pouvoir polarisant de l'ion. Plus l'ion est polarisant, plus il entraîne de couches d'eau.

[Tableau I-3 : Paramètres déterminant la polarisabilités des ions alcalins<sup>32</sup>](#)

Ions	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$r$ (Å)	0,76	1,02	1,38	1,49	1,7
$Z$	+1	+1	+1	+1	+1
$\frac{Z}{r}$	1,32	0,98	0,72	0,67	0,59
$-\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	519	409	322	293	264

#### [I.3.4.b. Caractère structurant et déstructurant des ions](#)

Tout comme les oxydes, les ions de l'électrolyte ont aussi un pouvoir « structurant » ou « déstructurant » sur les couches d'eau de leur sphère de solvation. On peut le percevoir comme leur capacité à maintenir ou non un ordre local, au niveau des couches d'eau qui les entourent lors de leur déplacement.

Les ions de petite taille, à haute densité de charge tels que le  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{F}^-$  ou encore  $\text{OH}^-$ , modifient localement la structure primitive de l'eau par la rupture de liaisons hydrogène. Ils entraînent ensuite la réorganisation d'un certain nombre de couches d'eau autour d'eux, selon une structure complètement différente de celle qui existe dans le liquide pur : on dit qu'ils sont « structurants ». Quant aux ions de charge et de taille moyenne tels que le  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou encore  $\text{ClO}_4^-$ , ils sont dits « déstructurant » ou « brisants ». En effet, bien qu'ils établissent des liaisons suffisamment fortes avec les molécules de solvant pour rompre localement leur structure, ils ne sont pas capables de maintenir autour d'eux, une structure locale définie, du fait de leur faible pouvoir polarisant. Ces derniers sont moins hydratés que les ions structurants<sup>1</sup>.

### I.3.4.c. Différentiation des ions vis-à-vis de la surface d'un oxyde

Le pouvoir structurant et destructurant, à la fois des oxydes et des ions de l'électrolyte, sont des propriétés déterminantes dans les interactions ions-surface aux interfaces solide/liquide. Selon les données de la littérature<sup>12,33,34</sup>, un matériau « structurant » a plus d'affinité (ou adsorbe préférentiellement) avec un ion « structurant » et un matériau « destructurant » a plus d'affinité avec un ion « destructurant ». C'est par exemple le cas du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> - rutile) et de l' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui sont tous deux matériaux structurants, du fait de leur chaleur d'immersion élevée. À pH > PCN, ces derniers adsorbent les cations alcalins suivant la hiérarchie Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup><sup>33,35</sup> (A > B signifie que A est plus adsorbé que B). Pour l'adsorption des anions (pH < PCN) il a été montré qu'elle se fait suivant la séquence IO<sub>3</sub><sup>-</sup> > BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>  $\approx$  I<sup>-</sup>  $\approx$  ClO<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>12</sup>.

À l'opposé, l'iodure d'argent (AgI)<sup>33</sup> et la silice (SiO<sub>2</sub>)<sup>36,37</sup> qui sont des matériaux destructurants, adsorbent les cations alcalins suivant la hiérarchie Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> (à pH > PCN). Ce type d'oxyde adsorbe les anions (pH < PCN) suivant une séquence inverse par rapport aux oxydes structurants<sup>12</sup>.

Dans cette thèse, nous avons fait une étude comparative de l'adsorption d'une série de cations alcalins (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) à la surface de l'un de nos oxydes. Nous serons donc amenés à discuter, suivant l'affinité de ces ions le matériau, son pouvoir structurant ou destructurant, pour justifier la hiérarchie d'adsorption obtenue.

## I.4. Méthodes de caractérisation des interfaces oxyde/solution aqueuse

Au vue de la théorie présentée jusqu'à maintenant, nous sommes désormais capables d'associer à l'interface oxyde/solution aqueuse, une description qualitative. Nous savons par exemple qu'une surface d'oxyde en contact avec un électrolyte aqueux, entraîne la structuration des molécules d'eau dans son voisinage. Elle acquiert aussi des charges de surface, du fait de l'ionisation ses groupements hydroxyles de surface et adsorbe les ions de l'électrolyte suivant le principe de la double (ou triple) couche électrique. On sait aussi définir le PCN et le rôle clé qu'il joue vis-à-vis de l'acidité ou de la basicité de surface des oxydes. Pour finir, nous savons que l'affinité ions-surface, dépend à la fois du pouvoir structurant des ions et des oxydes.

Ce paragraphe porte sur les techniques expérimentales utilisées pour caractériser ces interfaces oxyde/solution aqueuse. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) étant la technique de

caractérisation principale dans ce travail, les mesures effectuées par toutes les autres techniques nous aiderons à construire notre argumentation.

### I.4.1. Le potentiel zêta

#### I.4.1.a. Généralités

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) se définit comme étant le potentiel électrique au plan de cisaillement du solvant ; il est de ce fait assimilé très souvent au potentiel de la couche diffuse ( $\zeta = \psi_d$ ). Ce potentiel occupe une place très importante dans l'étude des interactions électrostatique ions-surface, d'autant plus qu'il est un bon indicateur de la charge et la densité de charge de surface d'un matériau.

Lorsque le potentiel zêta est positif, cela indique que la charge de surface du matériau est positive. Dans le cas des oxydes par exemple, les groupes  $M - OH_2^+$  de surface sont majoritaires avec une adsorption préférentielle des anions du milieu, dans la couche de Stern. Lorsque le potentiel zêta est négatif, la surface du matériau est négative. Cette fois, les groupes  $M - O^-$ , sont majoritaires (pour les oxydes), avec une adsorption préférentielle des cations dans la couche de Stern.

Le potentiel zêta d'un matériau varie avec le pH et s'annule à  $pH = PCN$  ou  $pH = IEP$  du matériau. En absence d'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte, l'IEP et le PCN coïncident. Sur une courbe de variation de potentiel zêta en fonction du pH, cela se traduit par le fait que le point d'intersection de courbes obtenues à différente force ionique, coïncide avec le pH pour lequel le potentiel zêta s'annule.

#### I.4.1.b. Mesure du potentiel zêta

Les techniques expérimentales permettant d'accéder à la valeur du potentiel zêta relèvent essentiellement de l'électrocinétique. Ce sont en effet des techniques dans lesquelles on met en mouvement soit un électrolyte soit des particules chargées sous l'action d'une différence de potentielle.

La valeur du potentiel zêta n'est pas accessible directement. Dans toutes les méthodes utilisées pour sa mesure, elle est déduite de paramètres intermédiaires mesurés expérimentalement. Les principales techniques de mesure du potentiel zêta sont l'électroosmose, le potentiel d'écoulement (ou *streaming potential* en anglais), la sédimentation, l'amplitude sonore électrocinétique. Les deux premières impliquent la mise en mouvement de l'électrolyte et sont

adaptés à des systèmes macroscopiques tels que les milieux poreux, (lit de particules, poreux consolidés, fibres naturelle (coton, fibres de cellulose, cheveux...) ...) <sup>19,38</sup>, surface (verre, plastique), capillaires etc<sup>39</sup>. Dans les trois dernières techniques, ce sont les particules chargées qui sont mises en mouvement ; elles sont particulièrement adaptées à des échantillons sous forme de particules en suspension<sup>19,38,40-42</sup>.

Dans cette thèse, les courbes d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH ont été mesurés par électrophorèse et plus précisément par acoustophorèse. Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Recherche sur le Céramique (IRCER) de Limoges, avec l'acoustophoromètre ESA 8000, MATEC (USA).

L'acoustophorèse est une technique dont le principe repose sur un effet électroacoustique se produisant lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence (1 MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. Il s'en suit une déformation périodique de la double couche électrique de chaque particule, se traduisant par la variation de la pression acoustique de même fréquence que celle du champ électrique appliqué. L'amplitude de l'onde acoustique représentant le signal E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude), varie en fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule. Étant donné que ce mouvement de charge se passe au niveau du plan de glissement de la double couche électrique, le signal E.S.A. est donc représentatif du potentiel zêta. Le potentiel zêta est déduit de ce signal (E.S.A.) à l'aide de la théorie de O'Brien<sup>2,43,44</sup>. L'équation reliant l'amplitude E.S.A au potentiel zêta s'écrit :

$$\zeta = \frac{E.S.A \times \eta}{\varepsilon \times \phi \times \Delta\rho \times C} \times G(\alpha)^{-1} \quad (I-15)$$

Où  $\eta$  est la viscosité du milieu,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du solvant,  $\phi$  est la fraction volumique du solide et  $\Delta\rho$  est la différence de densité entre le solide et le liquide.  $G(\alpha)$  est un terme correctif complexe qui dépend de la fréquence angulaire, du rayon et de la densité des particules, de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant.

Le calcul du potentiel zêta à partir de l'équation (I-15) est valide dans les conditions suivantes :

- Le pourcentage de phase solide est suffisamment faible (< 10 % vol) pour se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension
- L'épaisseur de la double couche électrique doit être faible par rapport au rayon de la particule

- La distribution en taille des particules est étroite.<sup>44</sup>

### I.4.2. Dosage des contre-ions adsorbés

Le dosage des contre-ions adsorbés dans la couche de Stern est important puisqu'il permet d'accéder à la capacité d'adsorption des matériaux. Dans la plupart des études, cela se fait à travers des expériences d'adsorption classiques (autres que la RMN).

Dans ce paragraphe, nous décrivons les différents types d'isothermes susceptibles de traduire l'adsorption d'un ion à la surface d'un matériau donné. Par la suite nous tenterons de déterminer, à partir de nos données RMN, les capacités d'adsorption des oxydes étudiés ici. Nous essayerons ensuite de modéliser les courbes d'adsorption obtenues par notre méthode, par l'une ou l'autre de ces isothermes, afin de définir la façon dont les ions s'adsorbent à la surface de nos matériaux.

#### I.4.2.a. Capacité d'adsorption d'un matériau

La capacité d'adsorption d'un matériau définit la quantité d'espèces (adsorbat) adsorbées (en mg ou  $\mu\text{mol}$  ou mmol) à sa surface par gramme (g) d'adsorbant. À force ionique et à concentration d'adsorbant constante, son expression à un temps  $t$  donné est de la forme :

$$\begin{cases} Q_t = \frac{V \times (C_0 - C_t)}{m} & \text{pour } t < t_{eq} \\ Q_{eq} = \frac{V \times (C_0 - C_{eq})}{m} & \text{pour } t = t_{eq} \end{cases} \quad (\text{I-16})$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale en contre-ions (avant adsorption ( $t = 0$ )),  $V$  et  $m$  respectivement les volumes de solution et masse de solide mis en contact.  $C_t$  est la concentration d'espèce résiduelle dans le surnageant au temps  $t$  et après adsorption. Le temps  $t$  représente le temps pendant lequel l'adsorbat reste en contact avec l'adsorbant. Le temps  $t_{eq}$ , est le temps au bout duquel la capacité d'adsorption maximale du matériau est atteinte.

La capacité d'adsorption peut aussi être représentée sous forme de fraction d'adsorbat adsorbée. Dans ce cas, son expression devient :

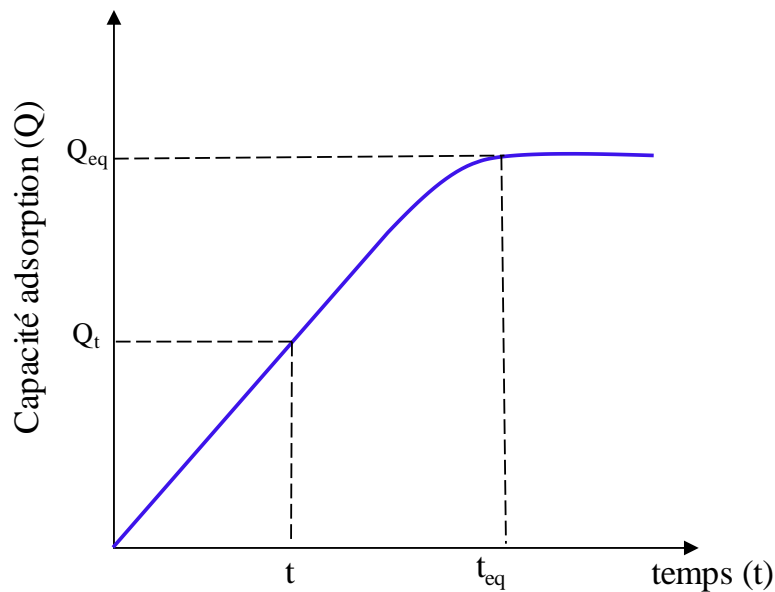
$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (\text{I-17})$$

$C_0$  et  $C_t$  conserve les mêmes définitions que précédemment. La concentration résiduelle de l'adsorbat dans le surnageant est habituellement déterminée par des techniques usuelles telles que la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS en Anglais)<sup>45,46</sup>, la

spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage direct (DCP-AES en Anglais)<sup>47</sup>, la spectroscopie d'adsorption dont la spectroscopie ultraviolet (UV) qui est la plus répandue, etc. Dans le cadre de cette thèse, nous essaierons également de déduire  $Q_t$  à partir de nos données RMN.

#### I.4.2.b. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps  $t_{eq}$  pour lequel la capacité d'adsorption du matériau est maximale. Elle est réalisée généralement en laissant l'adsorbant et l'adsorbé en contact, pendant une série de temps de plus en plus long.



*Figure I-8 : représentation schématique de l'évolution de la capacité d'adsorption d'un matériau en fonction du temps de contact (t) adsorbé-adsorbant. Le temps d'équilibre ( $t_{eq}$ ) correspond au temps pour lequel la capacité d'adsorption maximale ( $Q_{eq}$ ) du matériau est atteinte (elle se traduit par le plateau) sur la courbe.*

Sur la courbe représentant l'évolution de  $Q_t$  en fonction du temps (Figure I-8),  $t_{eq}$  est le temps pour lequel la capacité d'adsorption du matériau est maximale ( $Q = Q_{eq} =$  plateau sur la courbe).

Dans notre étude, nous appliquerons un protocole similaire pour vérifier la cinétique d'adsorption de nos matériaux. Comme paramètre d'étude, nous suivrons l'évolution du temps de relaxation  $T_1$  et du pH en fonction du temps de contact, pour nous assurer que le système a atteint l'équilibre (lorsque ni  $T_1$  ni pH n'évoluent plus).

### I.4.2.c. Isothermes d'adsorption

Étudier une isotherme d'adsorption, revient à tracer la courbe d'évolution de la capacité d'adsorption d'un matériau à l'équilibre ( $Q_{eq}$ ), en fonction de la concentration d'adsorbat ( $C$  ou  $C/C_0$  avec  $C_0$  la concentration initiale et  $C$  la concentration à l'équilibre) dans le milieu.

Dans la littérature, les isothermes sont classées en cinq catégories, selon l'allure de la courbe obtenue (Figure I-9). Les isothermes de type I traduisent une adsorption en monocouche et sont adaptés à des échantillons microporeux. Elles présentent une augmentation rapide de la capacité d'adsorption qui s'approche asymptotiquement d'une valeur maximale ( $Q_{max}$ ), lorsque  $C/C_0$  augmente. Cette quantité  $Q_{max}$  marque la fin de l'adsorption en monocouche. Les isothermes de types I sont réversibles et caractéristiques d'une forte affinité entre adsorbant et adsorbat.

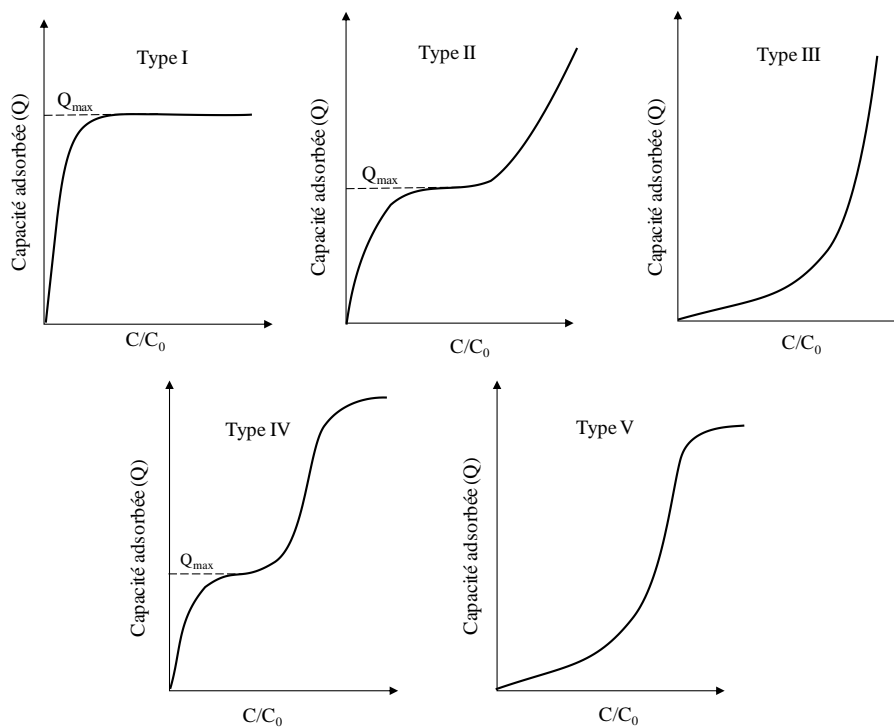


Figure I-9 : évolution des isothermes d'adsorption de type I, II, III, IV et V en fonction de la concentration relative ( $C/C_0$ ) d'adsorbat à l'équilibre.  $C$  est la concentration absolue à l'équilibre et  $C_0$  est la concentration initiale d'adsorbat<sup>48</sup>.

Les isothermes de type II sont caractéristiques d'une adsorption sur des surfaces ouvertes avec formation de multicouches. Elles peuvent aussi décrire des matériaux possédant à la fois des micropores (type I) et des surfaces ouvertes. Sur ces isothermes, on distingue un point d'inflexion ( $Q_{max}$ ) indiquant la fin de l'adsorption en monocouche. L'adsorption augmente ensuite sous forme de multicouches. Les isothermes d'adsorption de type III sont assez rares et matérialisent la formation de couches multimoléculaires dès le début de l'adsorption. Dans ce



cas de figure, les interactions adsorbats-adsorbats sont du même ordre de grandeur que les interactions adsorbats-adsorbants. Il y a donc par conséquent une faible affinité entre adsorbants et adsorbats traduisant et donc une interaction adsorbats-adsorbants faible. Les isothermes de type IV diffèrent de celles de type II par le fait qu'elles se stabilisent à  $C/C_0 \approx 1$ . Elles sont caractéristiques d'une adsorption multicouches sur des surfaces non poreuses très homogènes. On les rencontre la plupart du temps dans des adsorbants industriels mésoporeux et dans les xérogels d'oxydes inorganiques. Pour terminer les isothermes de type V sont une modification de celles de type III. Ici, l'adsorbat interagit de préférence avec la monocouche plutôt qu'avec la surface de l'adsorbant, en raison de la chaleur d'adsorption inférieure à la chaleur de liquéfaction. On observe ce type d'isotherme pour les surfaces planes et les adsorbants très homogènes<sup>48-50</sup>.

- L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un cas particulier d'isotherme de type I<sup>48</sup>. Les équations mathématiques relatives à ce type d'isotherme ont été développées par Irving Langmuir en 1918<sup>51</sup>, et permettent de relier la capacité d'adsorption du matériau ( $Q_{max}$ ) à la concentration résiduelle d'espèces non adsorbées à l'équilibre ( $C_{eq}$ ) :

$$Q_{eq} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} Q_{max} \quad (I-18)$$

$K_L$  est la constante de Langmuir (L/g ou L/mol). Plus sa valeur est élevée, plus l'affinité adsorbat-adsorbant est importante. L'isotherme de Langmuir suppose une adsorption en monocouche. Dans ce modèle, tous les sites de surface sont considérés comme identiques et la capacité d'une espèce d'être adsorbée est indépendante de l'occupation des sites voisins.

- L'isotherme de Freundlich

Cette isotherme ne rentre pas parfaitement dans l'une des cinq catégories ci-dessus. Elle a été développée pour prendre en compte des surfaces hétérogènes avec à la fois des régions de forte et de faible affinité adsorbat-adsorbant à la surface. L'adsorption débute par une occupation des sites de forte affinité suivie ensuite des sites de faible affinité<sup>48</sup>.

L'équation mathématique qui décrit l'adsorption de type Freundlich est une équation empirique qui s'écrit :

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Cette expression est souvent linéarisée en lui appliquant une fonction logarithmique tel que :

$$\ln(Q_{eq}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq})$$

Avec  $K_F$  la constante de Freundlich, et  $1/n$  le facteur d'hétérogénéité. La linéarisation a pour avantage la détermination de  $K_F$  à partir de l'ordonnée à l'origine et de  $n$  à partir de la pente de la droite. Le paramètre  $1/n$  est un bon indicateur de la force et du processus d'adsorption qui ont lieu. L'adsorption est considérée comme défavorable lorsqu'il est inférieur à 1 ( $1/n < 1$ ) et favorable lorsqu'il est supérieur à 1 ( $1/n > 1$ ). Une valeur de  $1/n$  égale à 1 indique une évolution linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle à l'équilibre. La description de l'adsorption par l'isotherme de Freundlich est jugée acceptable lorsque le coefficient de détermination ( $R^2$ ) est très proche de 1.

Dans notre étude, nous faisons l'hypothèse que tous les sites d'adsorption de surface des oxydes utilisés sont égaux. De ce fait, nous essayerons de modéliser les courbes d'adsorption obtenues avec un modèle simple notamment celui de Langmuir.

### **I.5. La RMN appliquée aux phénomènes d'interface oxyde/solution aqueuse**

Comme évoqué plus haut, la RMN est la principale technique de caractérisation utilisée dans cette thèse. L'objectif visé est d'en faire un outil capable de sonder les interactions ions-surface décrits dans les premiers paragraphes de ce manuscrit, à travers la mise en place de protocoles simples.

Pour y arriver, nous avons exploité d'une part, la restriction de la mobilité des ions aux interfaces oxyde/solution aqueuse (structuration de l'eau de surface). D'autre part, nous avons mis à profit la manifestation de l'interaction quadripolaire aux interfaces, pour les noyaux de spin  $I > \frac{1}{2}$ , du fait de leur interaction avec l'EFG généré par la déformation du nuage électronique des ions aux voisinage des sites de surface chargés. Tout ceci a été évalué par des expériences d'imagerie à une dimension (1D), de spectroscopie quantitative, et de mesure de temps de relaxation longitudinale  $T_1$ .

La sensibilité de la RMN aux interactions ions-surface à l'interface n'est pas une question nouvelle. Elle a déjà été utilisée dans bon nombre d'études entre autres pour mettre en évidence la nature des sites d'adsorption (en présence d'adsorption spécifique) ou tout simplement l'effectivité ou non de l'adsorption spécifiques à la surface des matériaux<sup>25,52-54</sup>. Par ailleurs, Yu et Kirkpatrick<sup>55</sup> ont étudié l'adsorption des ions chlorure ( $Cl^-$ ) à la surface d'hydrates de ciment portlandite ( $Ca(OH)_2$ ), de carboaluminate ( $C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}$ ), et de Jennite en faisant des mesures de temps de relaxation  $T_1$ . Ils en ont déduit des fractions de  $Cl^-$  adsorbés, et ont montré

que celles-ci était en parfaite adéquation, pour la portlandite et le ( $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ ), avec les résultats obtenus suite à des expériences d'adsorption classiques (isotherme de type Freundlich ).

L'étude que nous proposons a été déployée sur des oxydes simples ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), qui sont des matériaux d'intérêt dans une large variété de domaines scientifiques tels que la mise en forme des céramiques<sup>17,56</sup>, la catalyse hétérogène<sup>57-60</sup>, les biomatériaux<sup>61</sup>, comme évoqué en introduction.

## Bibliographie

1. Jolivet, 1946-, Jean-Pierre. *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde.* (EDP Sciences, 1994).
2. Cerbelaud, M. Hétéroagglomération de suspensions céramiques: une étude numérique. (Thèse de doctorat l'université de Limoges, 2008).
3. Perez, P. G. Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux : étude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2007).
4. Tougeri, A. *et al.* Structure of clean and hydrated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1102) surfaces: implication on surface charge. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6531 (2011).
5. Tougeri, A. *et al.* Surface Science Approach to the Solid-Liquid Interface: Surface-Dependent Precipitation of Ni(OH)<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7697–7701 (2012).
6. Knözinger, H. & Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews* **17**, 31–70 (1978).
7. T. Hiemstra\*, Yong, H. & Van Riemsdijk, W. H. Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (Hydr)oxides. *Langmuir* **15**, 5942–5955 (1999).
8. Catalano, J. G., Park, C., Zhang, Z. & Fenter, P. Termination and Water Adsorption at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (012)–Aqueous Solution Interface. *Langmuir* **22**, 4668–4673 (2006).
9. Webber, J., Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., Moura e Silva, S. & Cruz, R. C. D. Identification of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface sites and their role in the adsorption of stearic acid. *J Mater Sci* **51**, 5170–5184 (2016).
10. Contescu, C., Jagiełło, J. & Schwarz, J. A. Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface. *Langmuir* **9**, 1754–1765 (1993).

11. Kasprzyk-Hordern, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Advances in Colloid and Interface Science* **110**, 19–48 (2004).
12. Dumont, F., Warlus, J. & Watillon, A. Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences. *Journal of Colloid And Interface Science* **138**, 543–554 (1990).
13. Dumont, F., Van Tan, D. & Watillon, A. Study of ferric oxide hydrosols from electrophoresis, coagulation, and peptization measurements. *Journal of Colloid And Interface Science* **55**, 678–687 (1976).
14. Healy, T. W. & Fuerstenau, D. W. The oxide-water interface-Interrelation of the zero point of charge and the heat of immersion. *Journal of Colloid Science* **20**, 376–386 (1965).
15. Trolard, F., Valles, V., Partyka, S. & Tardy, Y. Propriétés thermodynamiques de l'eau adsorbée à la surface du quartz. *bulmi* **109**, 199–218 (1986).
16. Cooper, C. L., Cosgrove, T., van Duijneveldt, J. S., Murray, M. & Prescott, S. W. The use of solvent relaxation NMR to study colloidal suspensions. *Soft Matter* **9**, 7211 (2013).
17. Pringuet, A. Granulation d'une poudre d'anatase par voie colloïdale. Etude de formulations pour l'élaboration de sphères poreuses millimétriques. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2010).
18. Garcia-Perez, P., Pagnoux, C., Rossignol, F. & Baumard, J.-F. Heterocoagulation between SiO<sub>2</sub> nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicronparticles; influence of the background electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **281**, 58–66 (2006).
19. Guinard, L. Colloids: A Review of Current Knowledge with a view to Application to Phenomena of Transportation Within PWR. (1996).
20. Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441–501 (1947).

21. Chisholm-Brause, C. J., O'Day, P. A., Brown, G. E. & Parks, G. A. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy. *Nature* **348**, 528–531 (1990).
22. Chisholm-Brause, C., Lawrence, A., Brown, G. E. & Parks, G. A. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1897–1909 (1990).
23. Katz, L. E. & Hayes, K. F. Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **170**, 477–490 (1995).
24. Huang, J., Wu, Z., Chen, L. & Sun, Y. Surface complexation modeling of adsorption of Cd(II) on graphene oxides. *Journal of Molecular Liquids* **209**, 753–758 (2015).
25. Kim, Y. & James Kirkpatrick, R. <sup>23</sup>Na and <sup>133</sup>Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5199–5208 (1997).
26. Levitt, M. H. *Spin Dynamics - Basics of NMR.pdf*. (Wiley, 2001).
27. Tanida, H., Sakane, H. & Watanabe, I. Solvation structures for bromide ion in various solvents by extended X-ray absorption fine structure. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 2321–2326 (1994).
28. Jensen, K. P. & Jorgensen, W. L. Halide, ammonium, and alkali metal ion parameters for modeling aqueous solutions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 1499–1509 (2006).
29. Dangelo, P., Migliorati, V. & Guidoni, L. Hydration properties of the bromide aqua ion: The interplay of first principle and classical molecular dynamics, and X-ray absorption spectroscopy. *Inorganic Chemistry* **49**, 4224–4231 (2010).

30. Beudert, R., Bertagnolli, H. & Zeller, M. Ion-ion and ion-water interactions in an aqueous solution of erbium bromide ( $\text{ErBr}_3$ ). a differential anomalous x-ray scattering study. *Journal of Chemical Physics* **106**, 8841–8848 (1997).
31. Raugei, S. & Klein, M. L. An ab initio study of water molecules in the bromide ion solvation shell. *Journal of Chemical Physics* **116**, 196–202 (2002).
32. Smith, D. W. Ionic hydration enthalpies - Journal of Chemical Education (ACS Publications and Division of Chemical Education). *Journal of Chemical Education* **54**, 540–542 (1977).
33. Bérubé, Y. G. & de Bruyn, P. L. Adsorption at the rutile-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **27**, 305–318 (1968).
34. Gierst, L., Vandenberghe, L., Nicolas, E. & Fraboni, A. Ion Pairing Mechanisms in Electrode Processes. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1025 (1966).
35. Johnson, S. B., Scales, P. J. & Healy, T. W. The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on. 2836–2843 (1999).
36. Abendroth, R. P. Behavior of a pyrogenic silica in simple electrolytes. *Journal of Colloid And Interface Science* **34**, 591–596 (1970).
37. Tadros, T. F. & Lyklema, J. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **17**, 267–275 (1968).
38. Luxbacher, T. *Electrokinetic properties of natural fibres. Handbook of Natural Fibres* (Elsevier Ltd, 2020).
39. Gu, Y. & Li, D. The  $\zeta$ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **226**, 328–339 (2000).

40. Löbbus, M., Sonnfeld, J., Van Leeuwen, H. P., Vogelsberger, W. & Lyklema, J. An improved method for calculating zeta-potentials from measurements of the electrokinetic sonic amplitude. *Journal of Colloid and Interface Science* **229**, 174–183 (2000).
41. Causserand, C. & Aimar, P. Characterization of Filtration Membranes. *Comprehensive Membrane Science and Engineering* **1**, 311–335 (2010).
42. Milisic, V., Mietton-Peuchot, M. & Courtois, T. *New equipment for characterization of nanofiltration membranes. Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 160 (Elsevier B.V., 2007).
43. O'Brien, R. W. Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.* **190**, 71–86 (1988).
44. Lebrette, S. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux : élaboration de couches céramiques par électrophorèse. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2002).
45. Ishida, K. *et al.* Surface speciation of Eu<sup>3+</sup> adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). *Journal of Colloid and Interface Science* **374**, 258–266 (2012).
46. Hao, W. *et al.* *OPEN Clay minerals as a source of cadmium to estuaries*. 12 (2020).
47. Kim, J., Li, W., Philips, B. L. & Grey, C. P. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH), and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH): a <sup>31</sup>P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4298 (2011).
48. Naderi, M. Surface Area. in *Progress in Filtration and Separation* 585–608 (Elsevier, 2015).
49. Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. *Mat. Constr.* **6**, 239–245 (1973).
50. Sing, K. S. W. Physisorption of nitrogen by porous materials. *J Porous Mater* **2**, 5–8 (1995).



51. Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
52. Kim, Y., Cygan, R. T. & Kirkpatrick, R. J.  $^{133}\text{Cs}$  NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1041–1052 (1996).
53. Kim, Y., James Kirkpatrick, R. & Cygan, R. T.  $^{133}\text{Cs}$  NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4059–4074 (1996).
54. Kim, Y. & Kirkpatrick, R. J. NMR T1 relaxation study of  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{23}\text{Na}$  adsorbed on illite. *American Mineralogist* **83**, 661–665 (1998).
55. Yu, P. & Kirkpatrick, R. J.  $^{35}\text{Cl}$  NMR relaxation study of cement hydrate suspensions. *Cement and Concrete Research* **31**, 1479–1485 (2001).
56. Pagnoux, C., Serantoni, M., Laucournet, R., Chartier, T. & Baumard, J.-F. Influence of the temperature on the stability of aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 1935–1948 (1999).
57. Chen, X.-L., Li, F., Chen, H., Wang, H. & Li, G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  functionalized biochar as a heterogeneous catalyst for dyes degradation in water under Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 103905 (2020).
58. Ferreiro, C., Villota, N., Lombraña, J. I. & Rivero, M. J. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Aniline-Contaminated Waters: A Three-Phase Modelling Approach Using  $\text{TiO}_2/\text{GAC}$ . *Water* **12**, 3448 (2020).
59. De, A. & Boxi, S. S. Application of Cu impregnated  $\text{TiO}_2$  as a heterogeneous nanocatalyst for the production of biodiesel from palm oil. *Fuel* **265**, 117019 (2020).
60. Hu, X., Zhang, L. & Lu, G. Pruning of the surface species on  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. *Applied Catalysis A: General* **427–428**, 49–57 (2012).

61. Bahraminasab, M. *et al.* In vivo performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti bone implants in the rat femur. *J Orthop Surg Res* **16**, 79 (2021).



## Chapitre II : Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire représente aujourd'hui un outil de caractérisation incontournable dans de nombreux domaines scientifiques (les composés organiques, inorganiques, hybrides dont les verres, les céramiques, les polymères, les liquides, les protéines, les médicaments...). Elle procure principalement des informations d'ordre structurale (structure locale, ordre et désordre, distance entre atomes, ...) et renseigne aussi sur la dynamique des atomes, ions et molécules dans leur environnement.

La théorie relative à la RMN est très vaste et ne peut être décrite complètement dans le cadre d'une thèse. Dans ce chapitre, Il est surtout question d'introduire les notions fondamentales, tout en se focalisant sur celles nécessaires à la compréhension et à l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Le lecteur désireux d'approfondir ses connaissances sur le sujet pourra toujours s'orienter vers les références ici citées<sup>1-4</sup>.

### II.1. Propriétés intrinsèques des noyaux atomiques

#### II.1.1. Le magnétisme du noyau

Le principe de la RMN repose sur le caractère magnétique des noyaux atomiques. Ce magnétisme émane de grandeurs intrinsèques qui les caractérisent à savoir le moment angulaire de spin ( $\vec{I}$ ) et le nombre quantique de spin ( $I$ ).

Le spin est une propriété propre à toute particule élémentaire (électron, neutron, proton, photon...). Dans le cas du noyau atomique, son spin est la résultante de la combinaison de ceux des nucléons (neutrons et des protons) qui le constituent ( $I$  (neutrons) =  $I$  (protons) =  $1/2$ ). Cela signifie que deux isotopes d'un même atome, du fait de leur nombre de nucléons différents n'ont pas le nombre de spin. On peut illustrer ce phénomène avec les isotopes 6 et 7 du lithium ( ${}^6,7\text{Li}$ ) qui ont respectivement des spins et  $I = 1$  et  $I = 3/2$ . Nous le verrons plus loin, la différence de spin entre isotopes influence leurs propriétés magnétiques et par conséquent leur façon d'interagir avec leur environnement.

Le moment angulaire de spin est une grandeur quantique qui doit être traitée comme telle. En mécanique quantique, celle-ci est quantifiée et reliée au spin par l'équation suivante :

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (\text{II-1})$$

où  $\hbar$  est la constante réduite de Planck ( $\hbar = h/2\pi \approx 1,054 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) et  $|\vec{I}|$  le module du moment angulaire de spin. Cette quantification implique aussi qu'à chaque valeur de spin  $I$  donnée, sont

associés  $2I+1$  états d'énergie stables, caractérisés chacun par un nombre quantique magnétique de spin ( $m$ ) tel que :

$$-I \leq m \leq +I \quad (\text{II-2})$$

Le magnétisme des noyaux se traduit par son moment magnétique de spin ( $\vec{\mu}$ ), une grandeur qui en fait un petit aimant capable d'interagir avec, par exemple, un champ magnétique. L'équation reliant les moments magnétique et angulaire de spin s'écrit :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (\text{II-3})$$

Le coefficient de proportionnalité  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique (en  $\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ ) dont la valeur varie d'un noyau à un autre. Il peut être positif ( $\gamma > 0$ ) ou négatif ( $\gamma < 0$ ) selon que les deux vecteurs ( $\vec{\mu}$  et  $\vec{I}$ ) sont parallèles ou antiparallèles. Si on combine les équations (II-1) et (II-3) la norme du moment magnétique de spin s'écrit :

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{II-4})$$

Cette dernière équation met en évidence le fait que le moment magnétique d'un noyau de spin est nul quand  $I = 0$ . Ce type de noyau n'est donc pas observable par RMN du fait qu'il ne peut pas être polarisé.

Plus le rapport gyromagnétique d'un noyau élevé, plus il est sensible en RMN. Le proton ( $^1\text{H}$ ) et le fluor ( $^{19}\text{F}$ ) qui font partie des noyaux les plus sensibles en RMN ont des  $\gamma$  respectifs de  $267,522 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$  et  $251,815 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$  contre  $\gamma = 8,832 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$  pour le chlore 37 ( $^{37}\text{Cl}$ ) par exemple<sup>4</sup>.

### II.1.2. Interaction de Zeeman

C'est l'interaction qui est à l'origine de la RMN. Elle s'établit entre le moment magnétique de spin ( $\vec{\mu}$ ) du noyau et un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ . Lorsque le système de spin est plongé dans le champ  $\vec{B}_0$ , il y a une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. C'est ainsi qu'il devient possible de distinguer les  $2I+1$  états d'énergie stables dont nous avons parlé plus haut. Ce phénomène est plus connu sous l'appellation « effet Zeeman ». La Figure II-1 est une illustration schématique de l'effet Zeeman pour des spins  $I = 1/2, 1, 3/2$ .

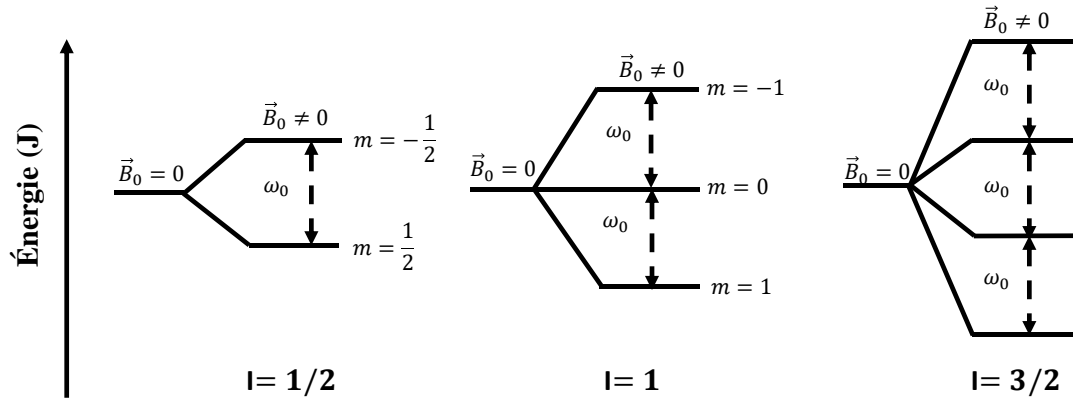


Figure II-1: Effet Zeeman pour des noyaux de spins  $I=1/2$ ,  $1$  et  $3/2$ . Représentation des niveaux d'énergie en absence et en présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$

En RMN, le champ  $\vec{B}_0$  est généralement appliqué suivant l'axe z du repère du laboratoire ( $R_{lab}$ ). Les projections de  $\vec{I}$  et  $\vec{\mu}$  suivant cet axe sont donc données par les équations :

$$I_z = m\hbar \quad (II-5)$$

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma m\hbar \quad (II-6)$$

En réalité, le moment angulaire de spin est représenté en mécanique quantique par son opérateur  $\hat{I}$ . Dans un repère (x,y,z) celui-ci possède trois composantes  $\hat{I}_x$ ,  $\hat{I}_y$  et  $\hat{I}_z$  respectivement suivant les directions x, y et z. Ces quatre opérateurs sont reliés via l'équation :

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 \quad (II-7)$$

On définit aussi souvent les opérateurs d'élévation ou d'abaissement d'énergie tels que :

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad (II-8)$$

$$\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \quad (II-9)$$

Ces opérateurs sont très importants puisqu'ils interviennent dans les expressions mathématiques relatives aux Hamiltoniens des interactions dans un système de spins.

Si on tient compte de la notation sous forme d'opérateur, l'Hamiltonien qui décrit l'interaction de Zeeman s'écrit :

$$\hat{H}_{ZE} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (II-10)$$

En combinant les équations (II-5) à (II-7), l'équation (II-10) devient :

$$\hat{H}_{ZE} = -\gamma \hat{I}_z B_0 = -\omega_0 \hat{I}_z \quad (II-11)$$

Où  $\omega_0$  est la pulsation de Larmor. Nous définirons ce terme plus loin dans le prochain paragraphe.

L'énergie associée à cet Hamiltonien, pour une valeur de  $m$  donnée est de la forme :

$$E = -\gamma m \hbar B_0 \quad (\text{II-12})$$

## II.2. Déroulement d'une expérience RMN

La façon la plus simple de décrire une expérience RMN consiste à considérer un modèle semi-classique. C'est un modèle valable pour un ensemble de spins indépendants, c'est-à-dire qui n'interagissent pas entre eux. Dans le modèle semi-classique, seule l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$  est considérée. La norme du vecteur moment angulaire de spin macroscopique vaut alors :

$$I = M/\gamma \quad (\text{II-13})$$

### II.2.1. Aimantation macroscopique

Dans un système réel, le noyau atomique n'est jamais isolé. Si on considère un échantillon constitué d'un nombre infini de noyaux, la résultante de tous les moments magnétiques de spin  $\vec{\mu}_i$  (l'indice  $i$  indique ici le  $i^{\text{ème}}$  spin) est un vecteur appelé aimantation  $\vec{M}$  qui s'écrit:

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i \quad (\text{II-14})$$

Cette aimantation est nulle ( $\vec{M} = \vec{0}$ ), en absence de champ magnétique  $\vec{B}_0$ , du fait de l'orientation aléatoire et isotrope des moments magnétiques de spin (Figure II-2-(a)).

En présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ , le système est soumis à une compétition entre l'interaction de Zeeman et l'agitation thermique ( $kT$ ). L'interaction de Zeeman tend à stabiliser les spins en les orientant parallèlement à  $\vec{B}_0$  (l'état de plus basse énergie) alors que l'agitation thermique tend à les déstabiliser en orientant les spins antiparallèlement au champ (état de plus haute énergie). Cette compétition entraîne une répartition inégale des spins dans les  $2I+1$  niveaux d'énergie possibles avec une population plus importante dans les niveaux de basse énergie. L'aimantation est désormais non nulle ( $\vec{M} \neq \vec{0}$ ) et orientée suivant l'axe  $z$  : le système se trouve dans un état d'équilibre (Figure II-2-(b)).

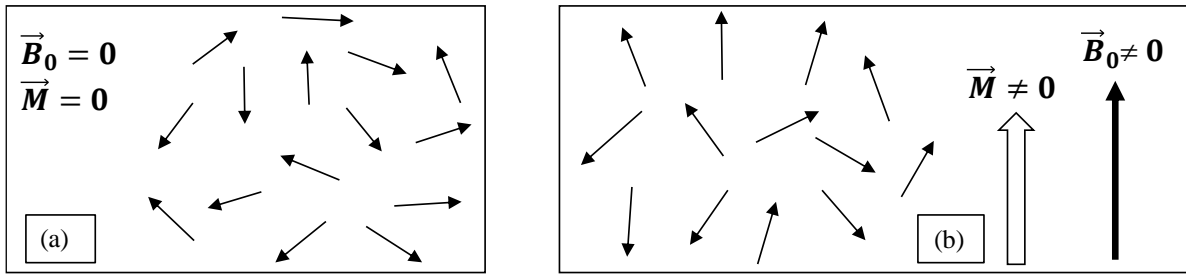


Figure II-2: modèle semi-classique mettant en évidence la formation de l'aimantation macroscopique. a) en absence de champ magnétique externe, les spins sont orientés aléatoirement et l'aimantation résultante est nulle b) en présence de champ magnétique l'aimantation macroscopique est non nulle et orientée suivant l'axe de  $\vec{B}_0$ . Une faible proportion des spins est orientée dans l'état de plus basse énergie, donnant une aimantation résiduelle qui est  $10^{-4}$  fois plus faible que l'aimantation maximale possible dans les cas usuels.

Les moments angulaires de spin ainsi que l'aimantation macroscopique tournent autour de  $\vec{B}_0$  à la vitesse angulaire  $\omega_0$ : c'est la précession de Larmor. On assimile généralement  $\omega_0$  à la fréquence de résonance ou fréquence de Larmor ( $\nu_0$ ) du noyau observé. En réalité, ces deux grandeurs sont reliées par l'expression :

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0 \quad (\text{II-15})$$

Cette fréquence correspond à celle à laquelle des transitions entre les  $2I+1$  niveaux d'énergie peuvent être induites. La répartition des populations de spin sur les différents niveaux d'énergie est régie par la statistique de Boltzmann.

### II.2.2. Excitation : perturbation de l'état d'équilibre

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , l'aimantation atteint son état d'équilibre au bout d'un temps caractéristique  $T_1$ , très souvent suivant une loi de type  $1-\exp(-t/T_1)$ . Les spins sont distribués sur les différents niveaux d'énergie avec une aimantation global non nulle ( $\vec{M} \neq \vec{0}$ ), colinéaire à  $\vec{B}_0$ . À ce stade, bien que l'aimantation existe, elle reste difficilement mesurable directement. Pour qu'elle soit mesurable, il faut perturber l'état d'équilibre en lui appliquant un champ radiofréquence (RF) oscillant  $\vec{B}_1$  beaucoup plus faible que le champ  $\vec{B}_0$ . Ce champ contribue à écarter le vecteur aimantation de sa position d'équilibre en le basculant d'un angle  $\alpha$  par rapport à  $\vec{B}_0$ . Une telle bascule initie des transitions entre les  $2I+1$  niveaux d'énergie (règle de sélection des transition :  $\Delta m_l = \pm 1$ ) et entraîne  $\vec{M}$  dans un mouvement de précession. Le champ  $\vec{B}_1$  est orthogonal à  $\vec{B}_0$  et décrit lui aussi un mouvement de précession autour de ce dernier à la fréquence de Larmor ( $\omega_0$ ). Pendant l'application du champ RF, l'aimantation précesse à la fois autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence de



Larmor  $\omega_0$  et autour de  $\vec{B}_1$  à la fréquence  $\omega_1 = \gamma B_1$ . Tout se passe comme si  $\vec{M}$  précessait autour d'un champ effectif tel que :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \quad (\text{II-16})$$

L'expérience RMN la plus simple consiste à faire basculer l'aimantation d'un angle  $\alpha = \frac{\pi}{2}$  par rapport à  $\vec{B}_0$ . Si on se positionne dans  $R_{lab}$  avec  $\vec{B}_0$  orienté suivant l'axe  $z$ , cela revient à basculer  $\vec{M}$  dans le plan transversal (plan  $xy$ ), le plan ( $xz$ ) étant le plan longitudinal. Une application du champ RF pour une durée de l'ordre de quelques microsecondes ( $\mu s$ ) est suffisante pour une telle opération. Au-delà ( $\vec{B}_1$  supprimé), le vecteur aimantation entame un retour à l'équilibre en émettant un signal de précession libre (*free induction decay* en anglais ou FID) : c'est le signal RMN (Figure II-3).

Ce retour à l'équilibre peut être suivi à travers l'évolution, en fonction du temps, des composantes transversales  $M_x$  et  $M_y$  et longitudinale  $M_z$  (le plan  $xz$  est appelé plan longitudinal) de l'aimantation.

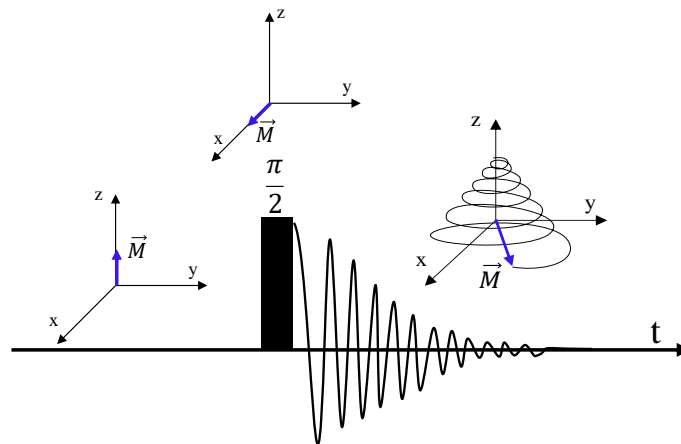


Figure II-3: Représentation schématique de l'expérience RMN la plus simple. Le vecteur aimantation (flèche bleue) qui est initialement à l'équilibre (suivant l'axe  $z$ ) est basculer d'un angle de  $\frac{\pi}{2}$  dans les plan transversal ( $xy$ ) par l'application d'un champ radiofréquence (barre verticale noire). Au-delà de cette phase d'excitation, l'aimantation revient à l'équilibre en émettant un signal sinusoïdal qui constitue le signal RMN.

### II.2.3. Évolution temporelle du vecteur aimantation : la relaxation

Les lois d'évolution en fonction du temps des composantes du vecteurs aimantation dans  $R_{lab}$  sont données par les équation de Bloch :

$$M_x(t) = (M_x(t=0)\cos(\omega_0(t)) - M_y(t=0)\sin(\omega_0(t)))e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{II-17})$$

$$M_y(t) = (M_x(t=0)\sin(\omega_0(t)) - M_y(t=0)\cos(\omega_0(t)))e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{II-18})$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(t=0) - M_0)e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (\text{II-19})$$

Dans ces expressions,  $T_1$  et  $T_2$  représentent respectivement les temps de relaxation longitudinal et transversal. Le premier ( $T_1$ ) est le temps que met l'aimantation pour se reconstituer totalement suivant l'axe z ( $M_z = M_0$ ) et le second ( $T_2$ ) le temps que mettent les composantes  $M_x$  et  $M_y$  de l'aimantation à disparaître du plan transversal. À ce stade, on peut constater aisément que  $M_x(t)$  et  $M_y(t)$  décrivent une décroissance exponentielle alors que  $M_z(t)$  décrit une croissance exponentielle. Ces équations peuvent être simplifiées si on se place dans un repère tournant ( $R_{rot}$ ) dont l'axe z coïncide avec celui de  $R_{lab}$ . Tout se passe alors comme si l'observateur se déplaçait (en fonction du temps) avec le vecteur aimantation. Les équations se résument dès lors à deux composantes ; l'une transversale ( $M_{xy}$ ) et l'autre longitudinale ( $M_z$ ). Pour une bascule de l'aimantation d'un angle  $\alpha = \pi/2$  par exemple, les équations s'écrivent :

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{II-20})$$

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (\text{II-21})$$

La Figure II-4 est une représentation graphique de l'évolution de ces deux composantes de l'aimantation ( $M_{xy}$  et  $M_z$ ) en fonction du temps.

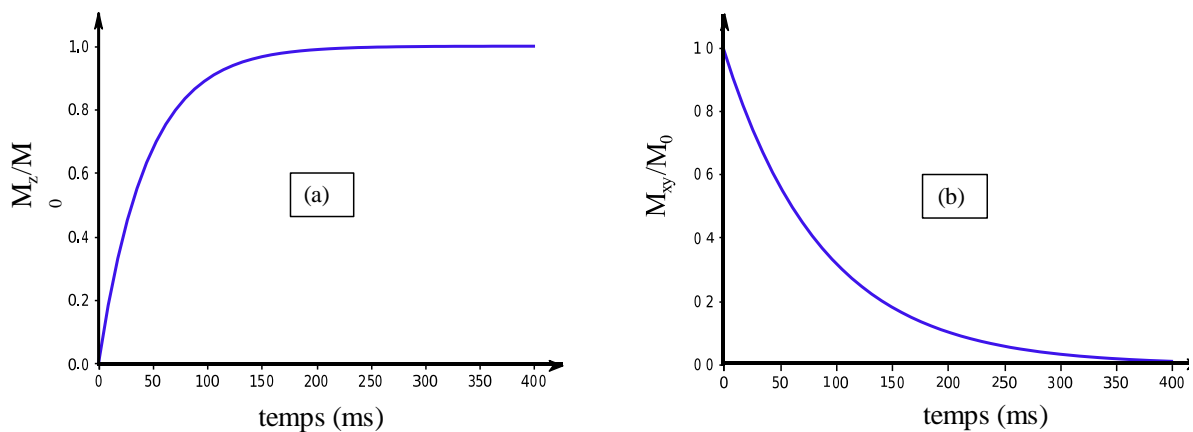


Figure II-4: Évolution des composantes (a) longitudinale  $M_z$  et (b) transversales  $M_{xy}$  de l'aimantation macroscopique en fonction du temps pour une excitation d'un angle  $\alpha = \frac{\pi}{2}$ . La composante longitudinale croît exponentiellement alors que la transversale décroît exponentiellement.

En RMN, le phénomène de retour à l'équilibre de l'aimantation est connu sous le nom de relaxation. C'est un phénomène très important dont le comportement dépend généralement des différentes interactions auxquelles sont sujets localement les spins.

Dans un système où les spins sont soumis à des interactions, les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont d'autant plus courts que celles-ci sont fortes.  $T_1$  et  $T_2$  varient en fonction de la nature même des noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{17}\text{O}$ ...), de leur spin ( $T_{1,2} (^{79}\text{Br}) \neq T_{1,2} (^{81}\text{Br})$ ), de la température, de l'état de l'échantillon (liquide, solide, gaz, mélange liquide-solide...).... Le [Tableau II-1](#) donne un aperçu des valeurs approximatives du temps de relaxation  $T_1$  pour quelques noyaux dans l'eau. Ce qui saute aux yeux, c'est surtout le nombre d'ordres de grandeur qu'il peut y avoir entre ces différentes valeurs.

*Tableau II-1: Valeurs approximatives de temps de relaxation ( $T_1$ ) longitudinal pour quelques noyaux atomiques dans l'eau pour une concentration de 1 mol/L (pour les sels). Les mesures ont été réalisées à un champ magnétique de 9.4 Tesla.*

Noyaux	$^1\text{H}$	$^7\text{Li}$	$^{23}\text{Na}$	$^{81}\text{Br}$	$^{87}\text{Rb}$	$^{133}\text{Cs}$
Spin ( $I$ )	1/2	3/2	3/2	3/2	3/2	7/2
$T_1$ (s)	3	20	0,06	0,0008	0,003	15

#### II.2.4. Quelques grandeurs caractéristiques du signal RMN

Du fait de la relaxation transversale qui définit la durée de cohérence du signal RMN, le signal de précession libre possède une durée finie, caractérisée par un temps de relaxation  $T_2^*$  qui est lui-même relié au temps  $T_2$  par l'expression :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad (\text{II-22})$$

Dans cette équation,  $T_2$  est le temps de relaxation lié aux phénomènes de relaxation homogènes et  $T_2'$  celui lié aux phénomènes inhomogènes.

La FID est convertie en un signal fréquentiel à l'aide d'une transformation de Fourier. On obtient ainsi un spectre RMN centré en  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , la fréquence de résonance du noyau dans son environnement. Il existe ainsi une relation entre la valeur de  $T_2^*$  dans le domaine temporel et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie RMN telle que :

$$FWHM = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (\text{II-23})$$

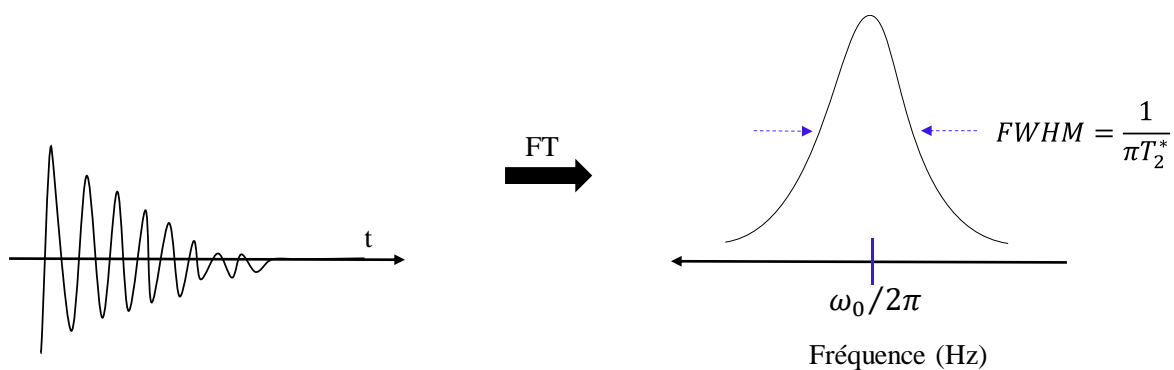


Figure II-5: Schématisation du passage d'un signal temporel (FID) à un signal fréquentiel par transformation de Fourier. Le spectre obtenu est centré en la fréquence de résonance  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$  du noyau. La largeur à mi-hauteur indique la dépendance du signal au  $T_2^*$ .

### II.2.5. Sources d'élargissement de raie homogène et inhomogène

Au cours d'une expérience RMN, les phénomènes d'élargissement de raie peuvent être d'origines diverses. Lorsqu'ils s'appliquent à tout l'échantillon, on parle de source de largeur de raie homogène. Cela est due en réalité, aux interactions ou fluctuations d'interactions autres que celle de Zeeman, auxquelles sont soumis les spins à l'échelle microscopique. Nous reviendrons sur cette questions dans le paragraphe (II.3) de ce manuscrit.

Lorsque les phénomènes d'élargissement de raie relèvent de l'inhomogénéité du champ magnétique local (que ce soit celle de  $\vec{B}_0$ , mal compensée par les bobines de *shim*, ou par les conséquences de l'orientation des cristallites dans un solide), on parle de source de d'élargissement inhomogène, et en général, cet élargissement est refocalisable.

L'une des expériences RMN simple pour distinguer les sources d'élargissement homogène et inhomogène est l'expérience d'écho de Hahn (aussi appelée écho de spin). Elle consiste en une impulsion d'angle  $\frac{\pi}{2}$  suivie d'une impulsion d'angle  $\pi$ , ces deux impulsions étant séparées d'un temps  $\frac{\tau}{2}$ , où  $\tau$  est le temps d'écho. Après la 1<sup>ère</sup> impulsion, le système revient à l'équilibre avec un déphasage des spins (pointent dans des directions aléatoires et différentes) dans le plan transversal (mécanisme réel de la relaxation  $T_2$ ). La conséquence de ce déphasage consiste en une perte de signal et un élargissement de la raie (source inhomogène et homogène).

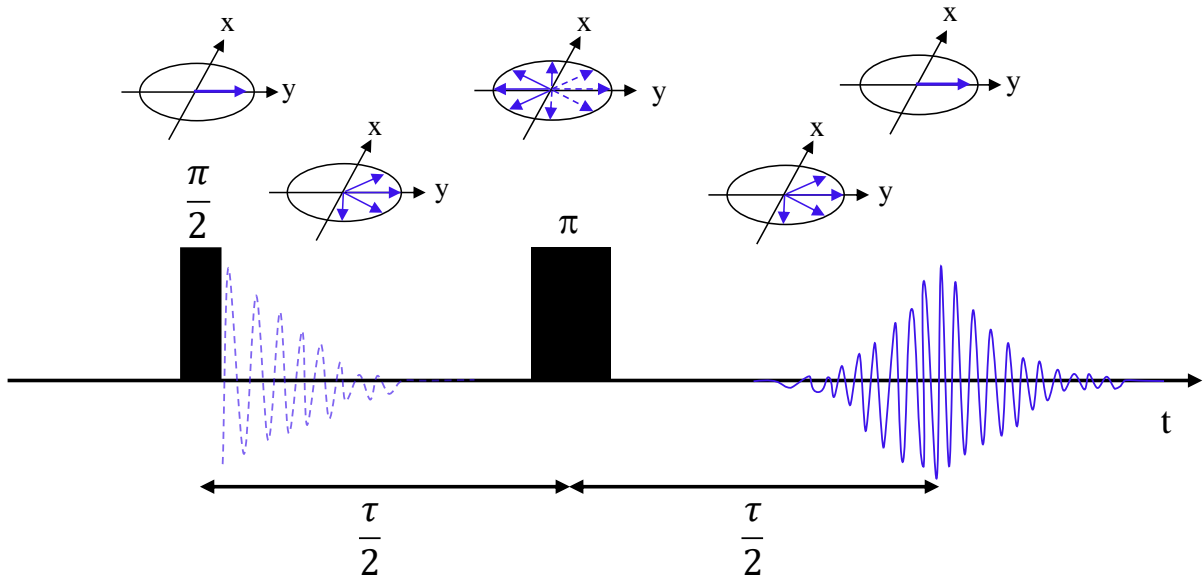


Figure II-6 : Schéma d'une séquence d'écho de Hahn montrant l'évolution des spins suivant le modèle classique à chaque étape.

La 2<sup>ème</sup> impulsion vient refocaliser la contribution inhomogène au déphasage des spins et conduit à un signal qui est maximal au temps d'écho  $\tau$  (Figure II-6).

### II.3. Description quantique de la RMN

Lorsqu'un système de spins est sujet à des interactions autres que celle de Zeeman, la description semi-classique n'est plus suffisante. Le système est soumis à des interactions assez complexes (dipôle-dipôle, quadripolaire...) qui ne peuvent qu'être traitées par la mécanique quantique.

#### II.3.1. Hamiltonien d'un système de spins

En mécanique quantique, l'état d'un système de spin est décrit par l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -i\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (\text{II-24})$$

Où  $|\psi\rangle$  est la fonction d'onde du système et  $\hat{H}$  l'hamiltonien. Ici, l'opérateur Hamiltonien traduit les interactions pertinentes du système et peut être décomposé comme suit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{ZE} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_Q \quad (\text{II-25})$$

Dans cette équation  $\hat{H}_{ZE}$  est l'Hamiltonien de Zeeman,  $\hat{H}_{CS}$  l'Hamiltonien du déplacement chimique,  $\hat{H}_J$  l'Hamiltonien du couplage-J,  $\hat{H}_{DD}$  l'Hamiltonien du couplage dipolaire et  $\hat{H}_Q$

l'Hamiltonien du couplage quadripolaire. Il peut exister d'autres interactions supplémentaires (Knight shift, paramagnétique...) en fonction de l'échantillon, que nous n'évoquons pas dans ce manuscrit.

Selon les lois de la mécanique quantique, à chaque opérateur est associé une observable qui représente sa valeur mesurable. L'observable associée à l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  d'un système par exemple est son énergie  $E$ . De façon générale, la valeur de l'observable pour tout opérateur  $\hat{Q}$  est donné par :

$$\langle \hat{Q} \rangle = \text{tr}\{\hat{\rho} \cdot \hat{Q}\} \quad (\text{II-26})$$

Où le préfixe « tr » indique qu'il s'agit de la trace de la matrice ( $\hat{\rho} \cdot \hat{Q}$ ). Dans cette équation,  $\hat{\rho}$  représente l'opérateur densité qui s'exprime comme suit :

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{II-27})$$

et constitue le seul paramètre pertinent lorsqu'il s'agit de déterminer la dépendance temporelle d'un système de spins. Il suffit en effet de décrire l'évolution de l'opérateur densité en fonction du temps pour décrire tout le système.

L'évolution dans le temps de l'opérateur densité est donnée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps telle que :

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| = \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \frac{d\langle\psi(t)|}{dt} \quad (\text{II-28})$$

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| + i\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|\hat{H}(t) \quad (\text{II-29})$$

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] = i[\hat{\rho}(t), \hat{H}(t)] \quad (\text{II-30})$$

L'équation (II-30) est connue sur le nom de Liouville-Von Neumann et est d'une importance majeure lorsqu'il s'agit d'aborder en mécanique quantique, les questions liées à la dynamique. Pour un Hamiltonien indépendant du temps, l'équation (II-30) a une solution simple de la forme :

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}t} \hat{\rho}(0) e^{-i\hat{H}t} \quad (\text{II-31})$$

La dynamique occupe un rôle central dans l'étude que nous proposons ici. En effet, dans les mélanges oxydes-solutions aqueuses, il y a de la mobilité et les ions se déplacent plus ou moins librement dans l'échantillon. Cette mobilité induit une fluctuation des interactions que peuvent

subir les spins dans le milieu. Nous dédierons un paragraphe plus détaillé de ce chapitre à la compréhension de ces processus dynamiques.

### II.3.2. Interaction du déplacement chimique

L'interaction du déplacement chimique représente l'interaction magnétique indirecte du champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  avec des spins nucléaires, par l'intermédiaire des électrons. Elle est représentée par une grandeur appelée déplacement chimique, dont l'unité usuelle est le ppm (partie par million) et qui s'écrit :

$$\delta = \frac{\omega_0 - \omega_0(ref)}{\omega_0(ref)} \quad (\text{II-32})$$

Où  $\omega_0(ref)$  est la fréquence de résonance du noyau observé dans un échantillon de référence. Pour le  $^1\text{H}$  par exemple, on utilise comme référence le tétraméthylsilane (TMS) pour lequel  $\delta = 0$  ppm. Le déplacement chimique traduit le fait que dans un échantillon donné, tous les noyaux de même nature ne résonnent pas forcément à la même fréquence et cela même le champ  $\vec{B}_0$  est parfaitement homogène. Pour comprendre ce qui se passe, on peut se permettre de regarder de plus près l'environnement microscopique du noyau. Une molécule est constituée d'atomes eux-mêmes constitués de noyaux et d'électrons qui leur gravitent autour. Lorsqu'on qu'on applique à un tel système le champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ , celui-ci induit des courants dans les nuages électroniques des atomes. Ces courants génèrent à leur tour un champ magnétique (champ induit  $\vec{B}_{ind}$ ) qui modifie (écran) l'interaction entre le noyau et champ magnétique. Le noyau ressent alors un champ effectif  $\vec{B}_{eff}$  dont la norme vaut :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{ind} \quad (\text{II-33})$$

La norme champ induit  $\vec{B}_{ind}$  est proportionnel à celle du champ  $\vec{B}_0$  par le biais de l'équation :

$$B_{ind} = \sigma B_0 \quad (\text{II-34})$$

Le coefficient  $\sigma$  est appelé constante d'écran ; cette grandeur qui dépend uniquement du champ  $\vec{B}_0$  module l'effet de ce dernier sur le noyau atomique. En insérant l'équation (II-34) dans l'équation (II-33),  $\vec{B}_{eff}$  devient :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0(1 - \sigma) \quad (\text{II-35})$$

Sur un spectre RMN, le phénomène d'écrantage provoque donc une variation de la fréquence de résonance (pour un même type d'atome) en fonction de leurs environnements chimiques

locaux. Une constante d'écran élevée indique un déplacement de  $\delta$  vers les basses valeurs (phénomène de blindage) alors qu'une faible constante d'écran indique les grandes valeurs de  $\delta$  (phénomène de déblindage). Une solution aqueuse de nitrate d'ammonium ( $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ ) d'ammonium à 1M par exemple présente deux raies RMN de  $^{15}\text{N}$  : L'une à  $\delta(^{15}\text{N}) = 21$  ppm correspond à l'azote dans l'ion  $\text{NH}_4^+$  et l'autre à  $\delta(^{15}\text{N}) = 376$  ppm, à l'azote dans l'ion  $^{15}\text{NO}_3^-$  à un champ magnétique de 9,4 Tesla. La première raie est très blindée alors que la seconde est très déblindée.

Par ailleurs, la constante d'écran est la superposition d'une composante isotrope ( $\sigma_{iso}$ ) et d'une composante anisotrope. Elle est décrite par un tenseur d'ordre deux dont l'expression dans le repère d'axes principaux s'écrit :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II-36})$$

Sa composante isotrope représentant la constante d'écran moyenne entourant un spin s'exprime comme suit (repère cartésien) :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (\text{II-37})$$

La composante anisotrope (Chemical shift Anisotropy ou CSA en anglais) quant à elle quantifie la déviation de l'isotropie. Son expression est de la forme :

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (\text{II-38})$$

Cette expression respecte la convention :

$$|\sigma_{zz} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| \quad (\text{II-39})$$

L'équation ci-dessous donne l'expression du paramètre d'asymétrie du CSA tel que :

$$\eta_{CSA} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\Delta\sigma} \quad (\text{II-40})$$

Pour un ensemble de spin, l'hamiltonien de l'interaction du déplacement chimique vaut :

$$\hat{H}_{CS} = \sum_i \gamma \hat{I}_i \vec{B}_0 \left[ \sigma_{iso} + \frac{\Delta\sigma}{2} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) \right] \quad (\text{II-41})$$

Où  $\theta$  et  $\phi$  sont des angles polaires qui définissent l'orientation du tenseur d'ordre 2 par rapport au champ  $\vec{B}_0$ .



Dans un échantillon liquide, la constante d'écran se résume à sa composante isotrope  $\sigma_{iso}$ . Sa valeur est moyennée du fait des mouvements rapides et aléatoires des spins. Dans un échantillon solide (poudre par exemple)  $\Delta\sigma$  existe et la fréquence de résonance des noyaux est fonction de l'orientation des cristallites composant l'échantillon. Cela conduit à un spectre consistant en la somme des fréquences de résonance de toutes les orientations individuelles des cristallites (spectre de poudre). En RMN du solide, on peut s'affranchir de cette composante  $\sigma_{CSA}$  en faisant tourner l'échantillon suffisamment vite à un angle  $\theta = 54,74^\circ$ . Cet angle correspond à l'angle « magique » pour lequel  $\Delta\sigma$  est moyenné selon l'équation (II-41) : c'est la rotation à l'angle magique (MAS). L'angle magique correspond à la grande diagonale du repère  $R_{lab}$ , et interchange les axes x, y et z par rotation, et donc va moyenniser les interactions anisotropes décrites par un tenseur d'ordre deux.

### II.3.3. Couplage-J

Le couplage-J est une interaction intramoléculaire (de l'ordre de quelques Hz à quelques centaines de Hz) qui prend en compte l'influence des électrons de liaison sur les champs magnétiques circulant entre les spins nucléaires. Là où l'interaction des déplacements chimiques reflète les effets de la structure électronique locale des noyaux, le couplage  $J$  traduit la présence d'électrons de liaison (liaison chimique). Cette interaction ne concerne en effet, que des noyaux reliés par une liaison chimique.

Dans les faits, lorsque deux noyaux « j » et « k » de spins  $I_j$  et  $I_k$  ( $\omega_{0(j)} > \omega_{0(k)}$ ) partagent une liaison chimique, chacun ressent l'effet du champ local de l'autre, par l'intermédiaire des électrons de liaison qui ont eux-mêmes aussi des propriétés magnétiques (les électrons possèdent un spin). Selon l'orientation des spins des uns par rapport aux autres, le système couplé se retrouve dans des états de basse (spin des noyaux antiparallèles) ou de haute (spin des noyaux antiparallèles) énergie.

La conséquence sur un spectre RMN résulte en un dédoublement des raies (doublet centré en  $\omega_{0(j)}$  et  $\omega_{0(k)}$  respectivement pour j et k) avec un abaissement ou une augmentation de l'énergie du système d'une valeur (Figure II-7).

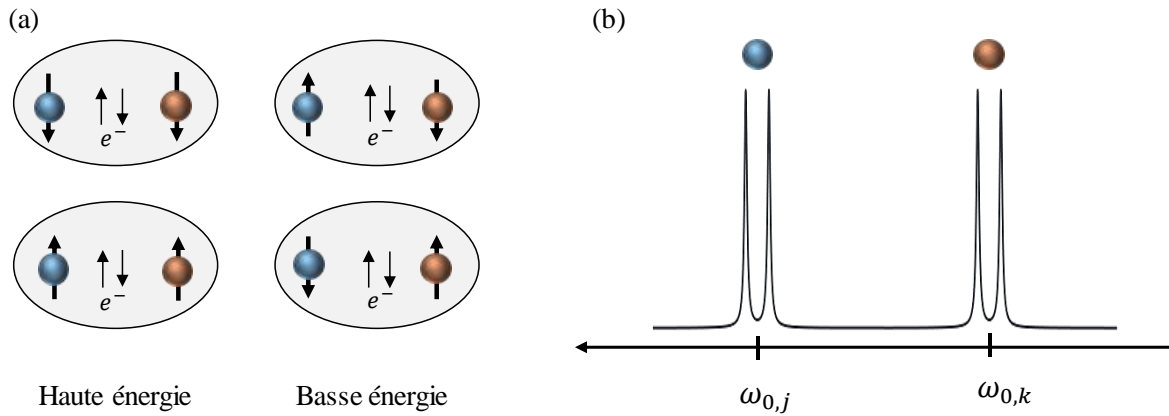


Figure II-7 : Représentation schématique du couplage-J entre deux noyaux. (a) niveaux d'énergie haut et bas en fonction de l'orientation des spins (b) signature spectrale des deux spins couplés, montrant le dédoublement des raies.

### II.3.4. Couplage dipôle-dipôle direct

Le couplage dipôle-dipôle direct ou couplage dipolaire est une interaction qui se manifeste à travers l'espace. On peut le visualiser simplement en considérant le cas de deux spins  $j$  et  $k$  en interaction. De fait de leur propriétés magnétiques, chacun de ces spins génère un champ magnétique (qui lui est propre) qui tourne en boucle dans son espace environnant, selon la direction de son moment magnétique de spin. Le noyau  $j$  par exemple subit les effets du champ magnétique produit par le noyau  $k$  et vice versa (Figure II-8).

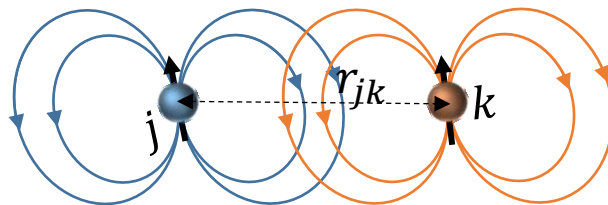


Figure II-8 : Interaction dipôle-dipôle électrique entre deux noyaux  $j$  et  $k$  séparés d'une distance  $r_{jk}$  d'un centre à un autre; effet du champ magnétique de l'un sur l'autre.

Si  $j$  et  $k$  sont des noyaux de nature différente (couplage hétéronucléaire), l'Hamiltonien qui décrit l'interaction dipolaire entre eux est de la forme :

$$\hat{H}_{DD} = D(3\cos^2\theta - 1)\hat{I}_j\hat{I}_k \quad (\text{II-42})$$

Où  $D$  est la constante de couplage dipolaire et s'exprime comme suit :

$$D = -\frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi r_{jk}^3} \quad (\text{II-43})$$

Si l'interaction a lieu entre deux noyaux de spin I de même nature (couplage homonucléaire), l'Hamiltonien devient plus complexe tel que :

$$\hat{H}_{DD} = -\frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi r_{jk}^3} \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \left( 2\hat{I}_1\hat{I}_2 - \frac{1}{2}(\hat{I}_{1+}\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\hat{I}_{2+}) \right) \quad (\text{II-44})$$

Dans les équations (II-42) à (II-44),  $\theta$  représente l'angle entre le champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  et le vecteur internucléaire reliant les deux spins en interaction et  $\gamma_i$  est le rapport gyromagnétique du spin i.  $r_{jk}$  est la distance internucléaire séparant les centres des spins j et k. Ce dernier paramètre met en évidence la dépendance à la distance du couplage dipolaire ; cette interaction est d'autant plus forte que  $r_{jk}$  est faible.

En RMN, l'interaction dipolaire est présente, quel que soit la nature de l'échantillon et peut être intra ou intermoléculaire. Lorsqu'elle n'est pas moyennée, elle conduit à un élargissement de la raie. Dans les liquides isotropes par exemple, cette interaction existe mais est moyennée à zéro du fait des mouvements rapides et aléatoires (mouvement Brownien) des spins dans ces milieux. Dans les échantillons solides, qui eux sont des milieux figés, c'est la rotation de l'échantillon à l'angle magique qui peut permettre de moyenner plus ou moins complètement l'interaction. En effet, comme on l'a mentionné pour l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique, le facteur  $(3\cos^2\theta - 1)$  de  $\hat{H}_{DD}$  tend vers zéro lorsqu'on fait tourner les cristallites autour d'un axe incliné de  $\theta = 54,74^\circ$  par rapport au champ magnétique.

### II.3.5. Interaction quadripolaire

#### II.3.5.a. Origine de l'interaction quadripolaire

Pour comprendre le mécanisme de l'interaction quadripolaire, il faut commencer par s'intéresser au caractère électromagnétique du noyau atomique. La question relative à l'origine des propriétés magnétiques du noyau a été abordée dans le premier paragraphe de ce chapitre. Quant à sa propriété électrique, elle provient du fait que le noyau porte une charge électrique positive. Cette propriété électromagnétique fait de l'Hamiltonien d'un système de spin la somme de deux contributions :

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{magn} \quad (\text{II-45})$$

Avec  $\hat{H}_{elec}$  la contribution due aux des propriétés électriques et  $\hat{H}_{magn}$  celle tenant compte des propriétés magnétiques. Pour les noyaux de spin  $I = 1/2$  la charge électrique est répartie uniformément à la surface suivant une symétrie sphérique. Le noyau se comporte comme une

charge ponctuelle et l'Hamiltonien de l'interaction électrique est nul. Pour les noyaux de spin  $I > 1/2$ , la distribution de la charge électrique à la surface du noyau n'est pas sphérique (Figure II-9). Il s'établit alors une interaction entre le noyau et un gradient de champ électrique (*electric field gradient* en anglais ou EFG) résultant la plupart du temps de la déformation du nuage électronique et de la proximité de charges électriques.

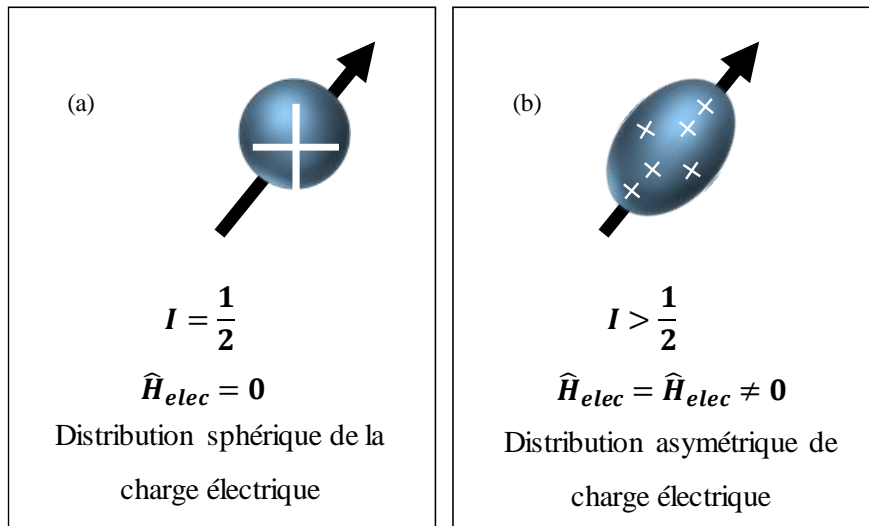


Figure II-9 : Représentation schématique de la distribution de charges positives à la surface de noyaux de spin a)  $I = 1/2$  et b)  $I > 1/2$ . Pour les spins  $I = 1/2$  la distribution est de symétrie sphérique et l'Hamiltonien de l'interaction électrique ( $\hat{H}_{elec}$ ) est nul. Pour  $I > 1/2$  on a une distribution non sphérique avec  $\hat{H}_{elec} = \hat{H}_Q \neq 0$

L'Hamiltonien de l'interaction électrique dans ce cas de figure est non nul et se définit comme étant l'Hamiltonien de l'interaction quadripolaire ( $\hat{H}_Q$ ) :

$$\hat{H}_{elec} \neq 0 = \hat{H}_Q \quad (\text{II-46})$$

### II.3.5.b. Description de l'hamiltonien quadripolaire

Les noyaux quadripolaires possèdent une caractéristique supplémentaire appelée moment quadripolaire électrique ( $eQ$ ). En présence d'un EFG, ils interagissent, par le biais de ce moment quadripolaire : c'est l'interaction quadripolaire. Tout comme les interactions précédentes, celle-ci affecte l'état du système à travers la modification des niveaux d'énergie des spins nucléaires. Son intensité est non seulement fonction de la valeur du moment quadripolaire du spin mais aussi de l'intensité de l'EFG environnant. Les noyaux de  $eQ$  grands ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , ...) peuvent faire de petits couplages quadripolaires s'il se retrouvent dans un environnement nucléaire si symétrique de sorte que les EFGs locaux soit faibles. À l'opposé, les noyaux à faibles  $eQ$  ( $^6\text{Li}$ ,  $^{14}\text{N}$ , ...) peuvent faire des interactions fortes s'ils sont dans un environnement assez asymétrique pour que leur EFG soit grand.

Le moment quadripolaire électrique est une grandeur intrinsèque et constante pour un noyau donné (quel que soit l'environnement chimique) (Tableau II-2). Son signe renseigne sur la géométrie selon laquelle est répartie la charge positive du noyau.

Tableau II-2: Moments quadripolaires électrique de quelques isotopes nucléaires de spin  $I > 1/2$ .  $eQ$  s'exprime en  $[fm^2]$  avec  $fm^2 = 10^{-30} m^2$ .

Noyau	Spin	Abondance naturelle	Moment quadripolaire ( $eQ$ en $fm^2$ )
${}^6\text{Li}$	1	7,59	-0,0808
${}^7\text{Li}$	3/2	92,41	-4,01
${}^{14}\text{N}$	1	99,636	2,044
${}^{23}\text{Na}$	3/2	100	10,4
${}^{27}\text{Al}$	5/2	100	14,66
${}^{79}\text{Br}$	3/2	50,69	31,4
${}^{81}\text{Br}$	3/2	49,31	26,2
${}^{87}\text{Rb}$	3/2	27,83	13,35
${}^{133}\text{Cs}$	7/2	100	-0,343

L'Hamiltonien qui décrit l'interaction quadripolaire entre un noyau de spin  $I$  et un gradient de champ électrique s'exprime comme suit :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot V \cdot \hat{I} \quad (\text{II-47})$$

Avec  $eQ$  le moment quadripolaire électrique ( $e$  est la charge de l'électron),  $\hbar$  la constante réduite de Planck,  $\hat{I}$  l'opérateur de spin et  $V$  le tenseur d'ordre 2 de l'EFG qui rend compte du caractère anisotrope de l'interaction.

Pour de nombreux noyaux quadripolaires, l'interaction quadripolaire en RMN est faible devant l'interaction de Zeeman ; cela justifie l'application de la théorie de perturbation pour la traiter (comme c'est le cas pour les autres types d'interactions). De façon générale, les termes de perturbation de premier et de second ordre sont suffisants pour décrire l'état d'un système de spins soumis à l'interaction quadripolaire. L'Hamiltonien qui en résulte s'écrit alors :

$$\hat{H}_Q = \hat{H}_Q^{(1)} + \hat{H}_Q^{(2)} \quad (\text{II-48})$$

La composante associée à l'état de perturbation de 1<sup>er</sup> ordre s'écrit :

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{1}{3} \omega_Q [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \quad (\text{II-49})$$

Dans cette équation, l'expression de  $\omega_Q$  est donnée par l'équation suivante :

$$\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{\hbar} \frac{1}{4I(2I-1)} \left[ \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{1}{2} \eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi \right] \quad (\text{II-50})$$

Où  $I$ ,  $\hat{I}_z^2$ ,  $\phi$  et  $\theta$  gardent les mêmes définitions que précédemment. Quant à l'Hamiltonien traduisant la perturbation de second ordre, son développement est assez long et ne nécessite pas forcément que nous la détaillons dans ce manuscrit. L'important ici est surtout d'évaluer de combien cette interaction modifie (perturbe) les niveaux d'énergie de Zeeman. Les expressions ci-dessous donnent les corrections apportées aux énergies des niveaux Zeeman respectivement au 1<sup>er</sup> et au 2<sup>e</sup> ordre par le couplage quadripolaire :

$$E_m^{(1)} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \frac{1}{2} \left[ (3\cos^2\theta - 1) + \eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi \right] (3m_l^2 - I(I+1)) \quad (\text{II-51})$$

$$\begin{aligned} E_m^{(2)} = & - \left( \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \right)^2 \frac{m_l}{\omega_0} \left( -\frac{1}{5} (I(I+1) - 3m_l^2) (3 + \eta_Q^2) \right. \\ & + \frac{1}{28} (8I(I+1) - 12m_l^2 - 3) \left[ (\eta_Q^2 - 3) (3\cos^2\theta - 1) + 6\eta_Q \sin^2\theta \cos 2\phi \right] \\ & + \frac{1}{8} (18I(I+1) - 34m_l^2 - 5) \left[ \frac{1}{140} (18 + \eta_Q^2) (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \right. \\ & + \frac{3}{7} \eta_Q \sin^2\theta (7\cos^2\theta - 1) \cos 2\phi \\ & \left. \left. + \frac{1}{4} \eta_Q^2 \sin^4\theta \cos 4\phi \right] \right) \quad (\text{II-52}) \end{aligned}$$

On peut s'apercevoir d'ores et déjà que le terme du premier ordre  $E_m^{(1)}$  est indépendant du champ  $B_0$  (comme le couplage dipolaire par exemple) alors que le second ordre  $E_m^{(2)}$  est lui inversement proportionnel à  $B_0$ . Expérimentalement, cela signifie que plus le champ ( $\vec{B}_0$ ) auquel on travail est élevé, plus les effets du quadripolaire de second ordre seront atténués. De plus, le premier terme de  $E_m^{(2)}$  n'a pas de dépendance angulaire ce qui est un indicateur de la contribution de l'interaction quadripolaire au déplacement chimique isotrope de la raie RMN (en plus de l'interaction de déplacement chimique isotrope classique ci-dessus décrit). Si l'on considère la transition entre deux niveaux d'énergie consécutifs ( $m$ ) et ( $m-1$ ), le décalage au  $i^{\text{ème}}$  ordre de la raie RMN par rapport à la fréquence de Larmor ( $\omega_0$ ) du spin est donné par l'équation :

$$\omega_{m-1,m}^{(i)} = \left\langle m-1 \left| \hat{H}_Q^{(i)} \right| m-1 \right\rangle - \left\langle m \left| \hat{H}_Q^{(i)} \right| m \right\rangle \quad (\text{II-53})$$

Où  $|m - 1\rangle$  et  $|m\rangle$  sont les fonctions propres associées respectivement aux nombres quantiques magnétique  $(m - 1)$  et  $(m)$  et  $\hat{H}_Q^{(i)}$  l'hamiltonien de la perturbation du  $i^{\text{ème}}$  ordre. Au 1<sup>er</sup> ordre par exemple, l'équation (II-53) s'écrit :

$$\omega_{m-1,m}^{(1)} = (1 - 2m)\omega_Q \quad (\text{II-54})$$

De façon générale, la raie de la transition  $\pm(m - 1) \leftrightarrow \pm m$  pour un système de spin soumis à l'interaction quadripolaire est centrée à la fréquence :

$$\omega_{m-1,m} = \omega_0 + \omega_{m-1,m}^{(1)} + \omega_{m-1,m}^{(2)} \quad (\text{II-55})$$

Avec  $\omega_0$  la fréquence de Larmor du noyau étudié et  $\omega_{m-1,m}^{(i)}$  le décalage dû à la perturbation au  $i^{\text{ème}}$  ordre par rapport à  $\omega_0$ . La perturbation au 1<sup>er</sup> ordre de l'interaction de Zeeman ne concerne que les transitions satellites d'un noyau quadripolaire. Pour un noyau de spin  $I = 3/2$  par exemple, seules les transitions  $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$  sont concernées avec une perturbation de  $\pm 2\omega_Q$  par rapport à  $\omega_0$ . La raie correspondant à la transition centrale  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$  est non affectée et centrée en  $\omega_0$ . Au 2<sup>ème</sup> ordre, la perturbation affecte toutes les transitions. Pour la transition centrale et pour  $\eta_Q = 0$  (symétrie axiale), le décalage au 2<sup>ème</sup> ordre de la raie centrale s'écrit :

$$\omega_{-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}}^{(2)} = -\frac{1}{16\omega_0} \left[ \frac{3e^2qQ}{\hbar} \frac{1}{2I(2I-1)} \right]^2 \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] (1 - \cos^2\theta)(9\cos^2\theta - 1) \quad (\text{II-56})$$

Dans les échantillons liquides isotropes, l'Hamiltonien quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre est moyenné à zéro par les mouvements rapides et aléatoires des molécules (et/ou des ions). Cependant, bien que les positions des raies soient de ce fait très peu affectées (en première approximation), il n'est pas rare de constater des variations importantes des temps de relaxation.

Dans les solides, l'interaction de 1<sup>er</sup> ordre peut être moyennée en faisant tourner l'échantillon à l'angle magique  $\theta = 54,74^\circ$ . Dans ces conditions le décalage de la raie s'écrit :

$$\omega_{m-1,m}^{(1)} = \frac{1}{2}(1 - 2m)\omega_Q(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{II-57})$$

Il peut être moyenné lorsque  $\theta = 54,74^\circ$  et que la vitesse de rotation est largement supérieure à la force de l'interaction (en Hz). Sinon, on obtient un spectre composé d'un peigne de bandes de rotation.

Dans cette thèse, nous manipulons principalement des noyaux quadripolaires ( $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{87}\text{Br}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) par l'intermédiaire d'ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) contenus dans

des électrolytes aqueux. Dans les mélanges oxyde/solutions aqueuses que nous préparons, le gradient de champ électrique (EFG) est induit par des fluctuations rapides du champ électrique au niveau de ces noyaux, lorsque ceux-ci approchent la surface<sup>9-13</sup>. En d'autres termes, les ions des électrolytes baignent dans un gradient de champ électrique, au voisinage des grains d'oxyde (couche de Stern)<sup>11</sup>.

## II.4. Effets de la dynamique des ions et molécules sur les phénomènes de relaxation

La RMN est un outil puissant pour sonder la dynamique des espèces chimiques dans un milieu donné. Elle est sensible à un spectre assez large allant des mouvements très rapides de l'ordre des picosecondes ( $10^{-12}$  s) à des mouvements très lents de l'ordre de quelques dizaines de secondes (s). Cette sensibilité trouve sa source dans le fait que la quasi-totalité des interactions en RMN sont dépendantes de l'orientation moléculaire. En effet, lorsque l'orientation moléculaire change, elle entraîne indirectement une modification de l'intensité de l'interaction que subissent les noyaux. Ces interactions varient donc avec la dynamique moléculaire et induisent une réponse RMN qui portent en mémoire toutes ces fluctuations. En fonction de l'échelle de temps des mouvements, la réponse RMN n'est pas forcément la même. Certains mouvements peuvent être observables à travers les formes de raies et d'autres à travers les phénomènes de relaxation ou les deux (relaxation et forme de raie). Dans la suite de cette section, nous parlerons de façon très brève de la relaxation induite par le CSA et par l'interaction dipolaire. L'accent sera surtout mis sur les mécanismes de relaxation des noyaux quadripolaire qui nous intéressent ici.

### II.4.1. Relaxation induite par le CSA

Lorsque le CSA existe, il peut induire la relaxation des noyaux observés, su fait de sa dépendance à la dynamique des ions et molécules. Ce mécanisme qui concerne les noyaux dont l'environnement électronique n'est pas sphérique, influence en effet l'ampleur du blindage selon l'orientation de la molécule. La relaxation induite par CSA a une dépendance au carré avec le champ magnétique ( $\propto B_0^2$ ).<sup>5-7</sup> Dans la théorie de Redfield par exemple<sup>5</sup>, les vitesses de relaxation longitudinales et transversales induites par le CSA sont données respectivement par les équations suivantes :

$$\frac{1}{T_1} = 6B_0^2 \times J(\omega_0) \quad (\text{II-58})$$

$$\frac{1}{T_2} = B_0^2 \times (4J(0) + 3J(\omega_0)) \quad (\text{II-59})$$



Dans ces équations,  $J(0)$  et  $J(\omega_0)$  sont des densités spectrales, des paramètres sur lesquels nous reviendrons plus tard. Le lien entre la dynamique et la relaxation sera discuté dans un paragraphe dédié.

#### II.4.2. Relaxation induite par l'interaction dipolaire

Tout comme le CSA, l'interaction dipolaire peut aussi induire de la relaxation. Dans le cas du dipolaire homonucléaire, les vitesses de relaxation longitudinale et transversale s'écrivent :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \times \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \times \frac{\gamma^4}{r^6} \times (J(\omega_0) + J(2\omega_0)) \quad (\text{II-60})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \times \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \times \frac{\gamma^4}{r^6} \times (3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)) \quad (\text{II-61})$$

Pour un couplage dipolaire hétéronucléaire entre deux spins 1 et 2, les vitesses de relaxation deviennent respectivement :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \times \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \times I_2(I_2 + 1) \times \frac{\gamma_1^2 \gamma_2^2}{r^6} \times (J(\omega_1 - \omega_2) + 3J(\omega_1) + 6J(\omega_1 + \omega_2)) \quad (\text{II-62})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \times \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \times I_2(I_2 + 1) \times \frac{\gamma_1^2 \gamma_2^2}{r^6} \times (4J(0) + J(\omega_1 - \omega_2) + 3J(\omega_1) + 6J(\omega_2) + 6J(\omega_1 + \omega_2)) \quad (\text{II-63})$$

Dans ces équations,  $\omega_1$  représente la fréquence de résonance du spin 1 et  $\omega_2$  celle du spin 2.  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont les rapport gyromagnétiques des spins 1 et 2.<sup>8</sup> Comme on peut le voir, la relaxation dipolaire montre une dépendance avec le carré du rapport gyromagnétique des spins en interaction. Cela peut être très utile pour comparer par exemple les vitesses de relaxation dipolaire d'un noyau en interaction avec deux isotopes d'un même noyau dont l'un est quadripolaire et l'autre ne l'est pas (<sup>1</sup>H en interaction avec l'azote-15 ou l'azote-14 dans NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par exemple).

#### II.4.3. Mécanismes de relaxation pour les noyaux quadripolaires

Lorsqu'un système de spins est sujet à l'interaction quadripolaire, sa relaxation est multi-exponentielle. Dans le cas de noyaux de spin 3/2 (<sup>23</sup>Na, <sup>81</sup>Br, <sup>87</sup>Rb, <sup>7</sup>Li, ... ) par exemple, elle est plus spécifiquement bi-exponentielle.<sup>14</sup> Cela signifie en théorie, qu'on mesure deux valeurs de temps de relaxation (longitudinale et transversale) dont l'une correspond à la composante de l'aimantation qui relaxe rapidement ( $T_{fast}$ ) et l'autre à celle qui relaxe lentement ( $T_{slow}$ ). Ce type de mécanisme concerne à la fois la relaxation longitudinale et la relaxation transversale. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, il faut reprendre les termes relatifs à l'interaction

quadrupolaire. D'une part, les raies des transitions satellites sont affectées à la fois par les interactions quadrupolaires de 1<sup>er</sup> et de 2<sup>ème</sup> ordre (s'il y en a). La conséquence consiste en un élargissement de ces raies et une augmentation de leur vitesse de relaxation. D'autre part la raie de la transition centrale n'est affecté qu'au 2<sup>ème</sup> ordre (s'il y en a) ce qui induit aussi un élargissement et une augmentation de la vitesse de relaxation. Dans ces conditions, toujours pour les noyaux de spin 3/2, l'évolution temporelle de l'aimantation (transversale et longitudinale) dans  $R_{rot}$  s'écrit :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \left[ \frac{1}{5} \exp\left(-\frac{t}{T_{1,fast}}\right) + \frac{4}{5} \exp\left(-\frac{t}{T_{1,slow}}\right) \right] \quad (\text{II-64})$$

$$\frac{M_{xy}(t)}{M_0} = \left[ \frac{3}{5} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,fast}}\right) + \frac{2}{5} \exp\left(-\frac{t}{T_{2,slow}}\right) \right] \quad (\text{II-65})$$

Où les indices 1 et 2 indiquent qu'il s'agit des relaxations longitudinale (1) et transversale (2)<sup>14,15</sup>. Les coefficients dans chacune de ces équations ( $\frac{1}{5} = 20\%$  et  $\frac{4}{5} = 80\%$  dans II-58 et  $\frac{3}{5} = 60\%$  et  $\frac{2}{5} = 40\%$  dans II-59) donnent respectivement la contribution des composantes lente et rapide à la relaxation longitudinale et transversale pour les noyaux de spin 3/2. Lorsque les valeurs des composantes rapide et lente des temps de relaxations sont proches, il devient difficile de les séparer. On mesure alors des valeurs effectives ( $T_{eff}$ ) qui pourrait laisser croire à une relaxation monoexponentielle. L'évolution temporelle de l'aimantation ( $I = 3/2$ ) devient :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1,eff}}\right) \quad (\text{II-66})$$

$$\frac{M_{xy}(t)}{M_0} = \exp\left(-\frac{t}{T_{2,eff}}\right) \quad (\text{II-67})$$

Les indices 1 et 2 conservent leur définition dans ces équations. La [Figure II-10](#) est une illustration du phénomène de relaxation bi-exponentielle pour le <sup>23</sup>Na, l'un des noyaux étudiés dans cette thèse.

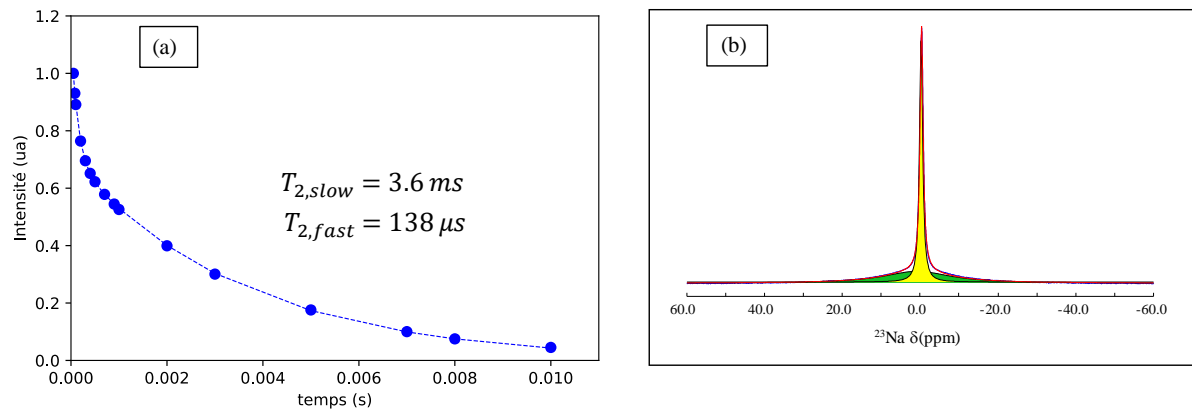


Figure II-10: Illustration du mode de relaxation transversale du  $^{23}\text{Na}$  a) décroissance bi-exponentielle de l'aimantation. Cercle = mesures expérimentales, tiret=intensités calculées. Le modèle donne accès aux deux composantes rapide ( $T_{2,fast} = 138\mu\text{s}$  60% de l'aimantation) et lente ( $T_{2,slow} = 3,6 \text{ ms}$ , 40% de l'aimantation) de la relaxation b) Observation des composantes rapide (vert) et lente (jaune) sur le spectre associé. La raie en rouge est le modèle calculé à partir de ces deux composantes. La raie expérimentale (en bleue) est cachée sous la raie calculée.

#### II.4.4. Mouvements moléculaires

Dans ce paragraphe, nous ne nous attarderons que sur les mouvements moléculaires pertinents pour la compréhension des mécanismes de relaxation dans nos systèmes oxydes-solutions aqueuses.

##### II.4.4.a. Mouvement de vibration

Ce sont des mouvements très rapides qui consistent en une vibration de l'atome autour de sa position d'équilibre. Ils sont généralement de l'ordre de quelques picosecondes ( $10^{12}$  Hz), une durée suffisamment courte pour moyenniser les parties non séculaires des Hamiltoniens des interactions de spins. De tels mouvements ne peuvent pas induire de la relaxation car leur fréquence est beaucoup plus grande que l'échelle des fréquences de Larmor des noyaux observés dans ce travail, au champ magnétique auquel nous travaillons (9,4 Tesla).

##### II.4.4.b. Mouvement de rotation

Ce type de mouvement provient de la diffusion rotationnelle des molécules dans le milieu et varient de l'ordre de quelques picosecondes (petite molécules) à quelques nanosecondes ( $10^9$  Hz, grandes molécules). Dans la pratique, ces mouvements modulent l'intensité des principales interactions auxquelles peuvent être soumis le système (CSA, couplage dipôle-dipôle,

quadripolaire, ...). Ces mouvements ayant des fréquences de l'ordre des fréquences de Larmor des noyaux étudiés ici (à 9,4 Tesla), ils sont susceptibles d'être observés au travers des phénomènes de relaxation.

#### II.4.4.c. Échange chimique

L'échange chimique consiste au passage des spins d'un environnement chimique (A) à un autre (B). Il peut concerner un changement de conformation sur une même molécule ou dans le cas d'un mélange oxyde/solution aqueuse par exemple, le passage des noyaux d'un état libre (non adsorbé) à un état lié (adsorbé). Ces mouvements se situent sur une échelle de temps allant de quelques nanosecondes ( $10^9$  Hz) à plusieurs secondes voire plus longues. Ils ont à la fois des effets visibles sur la raie RMN (déplacement chimique, ...) et sur les processus de relaxation.

Du fait que l'environnement chimique ne soit pas exactement le même au niveau des deux sites A et B, ces mouvements peuvent faire fluctuer le couplage- $J$  s'il existe. Concernant les effets sur les déplacements chimiques, les interactions dipôle-dipôle ou encore quadripolaire, le paramètre déterminant est le temps d'échange. Considérons  $\tau_{ex}$  comme étant le temps que met un noyau pour passer du site A au site B (temps d'échange),  $T_{(i)}$  le temps de relaxation au

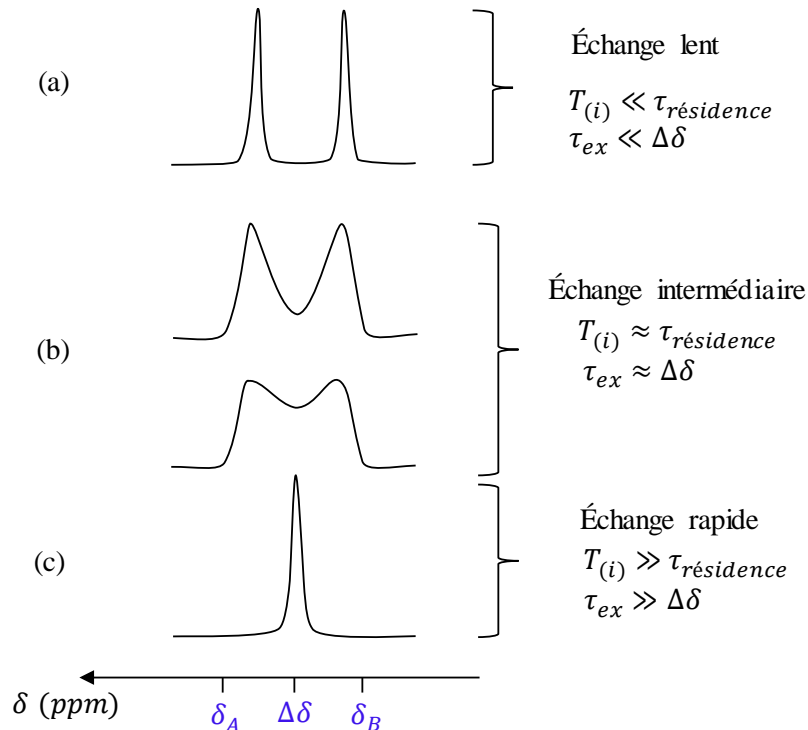


Figure II-11: Schématisation des formes de raie correspondant à deux sites A et B en échange a) lent, b) et intermédiaire et c) rapide.

niveau du site  $i$  ( $i = A$  ou  $B$ ),  $\delta_i$  le déplacement du noyau lorsqu'il se situe dans le site  $i$  et  $\Delta\delta$  la différence de déplacement chimique entre ces deux  $\delta_i$  intrinsèques. Si on suppose de plus que le processus de relaxation peut être décrit par une décroissance exponentielle tel que :

$$M(t)/M_0 = \exp(-t/T_{(i)}) \quad (\text{II-68})$$

Alors trois cas de figure s'offrent à nous. Lorsque  $\tau_{ex} \ll \Delta\delta$  on est dans le régime d'échange lent. Sur le spectre RMN, on observe deux pics à des positions correspondant aux déplacements respectifs du noyau dans les sites A ( $\delta_A$ ) et B ( $\delta_B$ ) (Figure II-11-(a)). L'aimantation qui traduit la relaxation est alors bi-exponentielle et s'écrit comme suit :

$$M(t)/M_0 = \sum_{i=A,B} P_i \exp(-t/T_{(i)}) \quad (\text{II-69})$$

Où  $P_i$  représente la probabilité pour le noyau d'occuper le site  $i$  ou la population de noyau dans le site  $i$ . Pour les noyaux de chaque site, on mesure deux valeurs distinctes de temps de relaxation ( $T_A$  et  $T_B$ ).

Lorsque  $\tau_{ex} \gg \Delta\delta$ , l'échange est rapide. On observe sur le spectre RMN un seul pic fin, dont la position est donnée par la moyenne des déplacements chimiques, pondérée par les populations des espèces dans les deux sites A et B (Figure II-11-(c)). La relaxation est monoexponentielle et s'écrit :

$$M(t)/M_0 = \exp(-t/T) \quad (\text{II-70})$$

Avec

$$\frac{1}{T} = \sum_{i=A,B} P_i \frac{1}{T_{(i)}} = P_A \frac{1}{T_A} + P_B \frac{1}{T_B} \quad (\text{II-71})$$

Ici, on mesure une seule valeur effective de temps de relaxation qui correspond à la moyenne des temps de relaxation dans les sites A ( $T_A$ ) et B ( $T_B$ ), pondérés par leur population ( $P_A$  et  $P_B$ ). Dans les équations (II-69) et (II-71) on a :

$$\sum_i P_i = 1 \quad (\text{II-72})$$

L'équation (II-71) peut être réécrite en exprimant  $P_A$  en fonction de  $P_B$  (ou vice versa) à partir de l'équation (II-72) :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_A} + P_B \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \quad (\text{II-73})$$

Lorsque  $\tau_{ex} \approx \Delta\delta$  on est dans le cas de l'échange intermédiaire. Les pics sur le spectre RMN sont larges et/ou moins résolus (Figure II-11-(b)) la plupart du temps. Les équations qui traduisent l'évolution de l'aimantation pendant la relaxation sont un peu plus complexes et ne nécessitent pas d'être évoquées ici<sup>16,17</sup>.

Dans les mélanges oxydes/solutions aqueuses, les phénomènes d'échange chimique imposent une superposition de mécanismes qu'il faut absolument prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Pour le comprendre, considérons la situation suivante : les molécules et ions non libres occupent le site A et ceux liés le site B. D'une part, les molécules du site A ont une dynamique très rapide et aléatoire qui contribue à moyenniser à zéro tout ou partie des interactions qu'ils subissent. Du point de vue de la relaxation, on est sur des temps de l'ordre de ceux que l'on rencontre dans les liquides libres (en absence de solide dans le milieu). D'autre part, les molécules du site B (adsorbées) ont une mobilité plus restreinte non seulement à cause de la structuration de surface mais aussi des interactions (dipolaires, quadripolaires, CSA, ...) auxquelles elles sont soumises. Ces interactions sont plus ou moins fortes selon la nature et l'état de surface du solide et conduisent à des temps de relaxation beaucoup plus courts. Si l'échange est rapide, on mesure une valeur effective de temps de relaxation alors qu'on mesure deux valeurs distinctes si elle est lente ou intermédiaire. On peut ainsi être renseigné sur la nature des ions (cations ou anions) qui accèdent à la surface et par conséquent sur le signe de la charge de surface (ions de surface = ions de signe opposé = contre-ions). Les ions de surface étant en effet ceux qui échangent et dont les temps de relaxation sont affectés.

A ce stade, il faut remettre en perspective que pour qu'ait lieu un échange chimique entre molécules adsorbées et non adsorbées à la surface, il y a nécessité de prendre en compte les phénomènes de diffusion. De fait, Brownstein et Tarr ont modélisé la relaxation des molécules en interaction avec la surface telle que rencontrée dans les milieux poreux<sup>18</sup>. Sans rentrer ici dans les détails liés aux différentes géométries de la structure poreuse, ceux-ci ont notamment montré qu'il existe deux régimes distincts dépendants du paramètre adimensionnel  $\rho a/D$  où  $\rho$  est la relaxivité de surface (m/s),  $a$  la longueur caractéristique du milieu poreux (m) et  $D$  le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>/s) du liquide. Dans le cadre de notre étude, le régime valide est celui pour lequel  $\rho a/D \ll 1$ , c'est-à-dire celui limité par l'échange rapide (la diffusion est suffisamment rapide, système non visqueux). Dans ce cas, la relaxation est telle que :

$$\frac{1}{T} \sim \rho \frac{S}{V} \quad (\text{II-74})$$

Où  $S/V$  est le rapport surface sur volume du pore considéré. Cette relation simple est à la base de l'utilisation de la relaxométrie RMN en tant que technique de porosimétrie<sup>19</sup>. De fait, lors d'une expérience pour mesurer le temps de relaxation ( $T_1$  ou  $T_2$ ) d'un liquide non visqueux imprégné dans le squelette poreux, le signal ( $A(t)$ ) obtenu est tel que :

$$A(t) \sim \sum_i X_i e^{-t/T_i} = \sum_i X_i e^{-\rho S_i/V_i t} \quad (\text{II-75})$$

Où  $X_i$  et  $T_i$  sont respectivement la fraction et le temps de relaxation (moyen) du liquide dans un pore caractérisé par un  $S_i/V_i$  donné. Dans cette dernière expression, on constate que le signal est une somme d'exponentielles décroissantes qui rend compte de la distribution de pores dans le milieu poreux. Pour traiter le signal  $A(t)$ , on utilise une approche mathématique basée sur l'inversion de Laplace pour obtenir la distribution de temps de relaxation elle-même corrélée à la distribution de pores.

La théorie de l'échange chimique a été intensivement utilisée en RMN dans les milieux hétérogènes (solide/liquide) entre autres pour étudier la dynamique de l'eau dans des milieux spécifiques (membrane ionomère, tissus biologique, gélatine, biopolymères...) <sup>20-23</sup> ou encore l'adsorption des cations métalliques à la surface d'oxydes ou de minéraux de différentes nature <sup>24-26</sup>. Dans le cas particulier de l'échange entre noyaux quadripolaires, il faut aussi tenir compte des mécanismes de relaxation qui leur incombent (voir paragraphe II.4.3). Dans cette configuration, l'observation du caractère bi-exponentielle de la relaxation est fonction du temps de corrélation  $\tau_c$  des espèces en échange. Nous définirons cette grandeur dans les prochains paragraphes de ce manuscrit.

## II.4.5. Régimes de mouvement

### II.4.5.a. Fonction d'autocorrélation

Lorsque l'Hamiltonien d'un système varie avec le temps, il peut être décomposé en la somme de deux contributions telle que :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (\text{II-76})$$

Avec  $\hat{H}_0$  la contribution indépendante du temps, et  $\hat{H}_1(t)$  celle qui fluctue (aléatoire) avec la dynamique et dont la moyenne sur l'ensemble est nulle ( $\overline{\hat{H}_1(t)} = 0$ ).

L'équation de Liouville-Von Neumann d'un tel système est traitée à l'aide de la théorie de perturbation<sup>16,27</sup>. Elle est simplifiée, pour commencer, en utilisant une « représentation

d'interaction » permettant de s'affranchir de la contribution  $\hat{H}_0$  à l'hamiltonien. Cela revient à travailler dans le repère tournant  $R_{\text{rot}}$  (indiqué par le symbole tilde) où l'équation de Liouville-Von Neumann s'écrit :

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = -i[\tilde{H}_1(t), \tilde{\sigma}(0)] - \int_0^t [\tilde{H}_1(t), [\tilde{H}_1(t'), \tilde{\sigma}(t')]] dt' \quad (\text{II-77})$$

Ici, l'opérateur densité  $\hat{\rho}$  est remplacé par la matrice densité  $\hat{\sigma}$ . Il s'agit de la matrice dont les éléments sont constitués d'observables des différents états de spins obtenus à l'aide de l'opérateur densité. L'équation (II-77) traduit le fait que seul l'Hamiltonien dépendant du temps (dépendance incohérente) est considéré comme gouvernant les phénomènes de relaxation.

Dans un échantillon, la dynamique des espèces (molécules, ions, atomes) n'est pas exactement la même en tout point. On se retrouve avec des groupes de spins (éloignés) qui interagissent indépendamment les uns des autres, induisant un ensemble de matrices densité locales. Pour tenir compte de cette réalité l'équation (II-77) est moyennée sur l'ensemble. Le terme de droite s'annule puisque  $\overline{\tilde{H}_1(t)} = 0$  et que tous les groupes de spins ont au départ un même  $\hat{\sigma}(0)$ . Si on remplace de plus  $\hat{\sigma}(t)$  par  $\hat{\sigma}(t) - \hat{\sigma}_{eq}$ , où  $\hat{\sigma}_{eq}$  est la matrice densité à l'équilibre thermique pour l'Hamiltonien  $\hat{H}_0$ , l'équation de Liouville-Von Neumann devient :

$$\frac{d\overline{\tilde{\sigma}}}{dt} = \int_0^t \overline{[\tilde{H}_1(t), [\tilde{H}_1(t'), (\tilde{\sigma}(t') - \tilde{\sigma}_{eq})]]} dt' \quad (\text{II-78})$$

À ce stade, l'Hamiltonien dépendant du temps peut être décomposé sous forme d'opérateurs de spin  $\hat{V}_\alpha$  et d'une fonction aléatoire  $F_\alpha(t)$  variant avec le temps tel que :

$$\hat{H}_1(t) = \sum_{\alpha} \hat{V}_\alpha F_\alpha(t) = \sum_{\alpha} \hat{V}_\alpha^\dagger F_\alpha^*(t) \quad (\text{II-79})$$

Ces opérateurs  $\hat{V}_\alpha$  sont choisis pour remplir la condition :

$$[\hat{H}_0, \hat{V}_\alpha] = \omega_\alpha \hat{V}_\alpha \quad (\text{II-80})$$

Ce qui implique la propriété suivante :

$$\tilde{V}_\alpha(t) = \exp(i\hat{H}_0 t) \hat{V}_\alpha \exp(-i\hat{H}_0 t) = \exp(i\omega_\alpha t) \hat{V}_\alpha \quad (\text{II-81})$$

Pour aller plus loin, on définit une fonction d'autocorrélation  $G_{\alpha\beta}(t - t')$  telle que :

$$G_{\alpha\beta}(t - t') = G_{\alpha\beta}(\tau) = \overline{F_\alpha(t) F_\beta^*(t - \tau)} \quad (\text{II-82})$$



En considérant que  $\tau \ll t$  et en combinant les équations (II-79) et (II-82) on peut réécrire l'équation (II-78) comme suit :

$$\frac{d\tilde{\sigma}}{dt} = - \sum_{\alpha,\beta} \int_0^t [\hat{V}_\alpha(t), [\hat{V}_\alpha^\dagger(t-\tau), (\tilde{\sigma}(t) - \tilde{\sigma}_{eq})]] G_{\alpha\beta}(\tau) d\tau \quad (\text{II-83})$$

L'équation (II-83) représente l'équation maîtresse d'évolution de la matrice densité dans la représentation d'interaction.

Lorsqu'on se focalise sur la fonction d'autocorrélation, elle traduit la vitesse à laquelle l'état du système fluctue avec le temps, en fonction de la dynamique des espèces (ions, molécules ou atome) dans le milieu. Dans la pratique, elle permet d'évaluer la proportion de spins qui garde au temps  $t$ , la même position que celle qu'ils avaient au temps  $(t-\tau)$ . Plus cette proportion est faible, plus l'état du système a changé et plus la valeur de  $G_{\alpha\beta}(\tau)$  est faible.

Lorsqu'on se replace dans le repère du laboratoire, l'équation (II-83) devient :

$$\frac{d\hat{\sigma}(t)}{dt} = -i[\hat{H}_0, \hat{\sigma}(t)] - \sum_{\alpha,\beta} \int_0^t [\hat{V}_\alpha, [\tilde{V}_\beta^\dagger(-\tau), (\hat{\sigma}(t) - \hat{\sigma}_{eq})]] G_{\alpha\beta}(\tau) d\tau \quad (\text{II-84})$$

En appliquant à  $\tilde{V}_\beta^\dagger$  la propriété donnée par l'équation (II-81) et en étendant les bornes de l'intégrale à l'infini, on obtient :

$$\frac{d\hat{\sigma}(t)}{dt} = -i[\hat{H}_0, \hat{\sigma}(t)] - \sum_{\alpha,\beta} [\hat{V}_\alpha, [\tilde{V}_\beta^\dagger, (\hat{\sigma}(t) - \hat{\sigma}_{eq})]] J_{\alpha\beta}(\omega_\beta) \quad (\text{II-85})$$

Où la densité spectrale  $J_{\alpha\beta}(\omega)$ , définie comme étant la transformation de Fourier de la fonction d'autocorrélation, s'écrit :

$$J_{\alpha\beta}(\omega) = \int_0^\infty G_{\alpha\beta}(\tau) \exp(i\tau\omega) d\tau \quad (\text{II-86})$$

À l'instar de la fonction d'autocorrélation, la densité spectrale peut permettre d'exprimer la proportion des fluctuations qui est à la fréquence de Larmor du noyau observé. Ce qu'il faut à l'esprit est que seule cette fraction est susceptible d'induire des phénomènes de relaxation.

#### II.4.5.b. Expression de la densité spectrale

Il existe dans la littérature plusieurs modèles pour exprimer la densité spectrale<sup>28-31</sup>. Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons uniquement le modèle le plus simple connu sous l'appellation Bloembergen-Purcell-Pound (BPP)<sup>28,31</sup>. Le modèle BPP suppose un temps de

corrélation unique. L'expression de la densité spectrale est déduite d'une fonction d'autocorrélation de la forme :

$$G(\tau) = \exp\left(\frac{-|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (\text{II-87})$$

Avec  $\tau_c$  le temps de corrélation. C'est le temps moyen nécessaire à une interaction pour changer son orientation de 1 radian.<sup>27</sup>

La densité spectrale dans le modèle BPP s'écrit :

$$J_n(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + n^2\omega^2\tau_c^2} \quad (\text{II-88})$$

Si  $\omega = \omega_0$  égal à la fréquence de Larmor,  $J_n(\omega_0)$  traduit la fraction des fluctuations qui induit la relaxation. Sa représentation graphique en fonction de  $\tau_c$  donne alors un maximum à  $\tau_c = \frac{1}{\omega_0}$  (Figure II-12) duquel on déduit couramment deux régimes de mouvement.

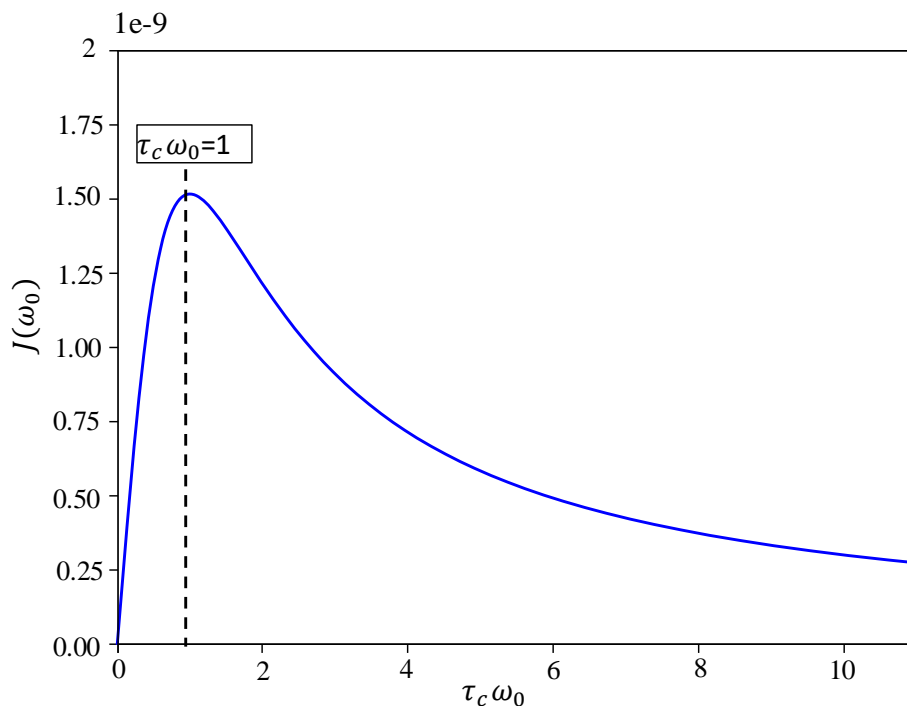


Figure II-12 : représentation graphique de la densité spectrale  $J(\omega_0)$  en fonction de  $\omega_0\tau_c$ . La courbe donne un maximum en  $\omega_0\tau_c = 1$

Lorsque  $\tau_c\omega_0 \ll 1$ , on est dans le régime dit des mouvements rapides ou encore de rétrécissement extrême (*extreme narrowing* en Anglais), cela correspond à des valeurs de  $\tau_c$  court comme c'est le cas pour les mouvements de vibration moléculaire. Dans ces conditions, on peut faire l'approximation selon laquelle  $1 + n^2\omega_0^2\tau_c^2 \approx 1$ . La densité spectrale devient alors indépendante de la fréquence telle que :

$$J_0 = 2\tau_c \quad (\text{II-89})$$

Lorsque  $\tau_c \omega_0 \gg 1$ , on parle de régime de mouvements lents (c'est le cas de la « diffusion des spins » dans le cadre de la relaxation dipolaire). Les valeurs de  $\tau_c$  sont plus longues que précédemment. On fait l'approximation selon laquelle  $1 + n^2 \omega_0^2 \tau_c^2 \approx n^2 \omega_0^2 \tau_c^2$  et la densité spectrale prend la forme :

$$J_n(\omega_0) = \frac{2}{n^2 \omega_0^2 \tau_c} \quad (\text{II-90})$$

Ce régime peut correspondre par exemple aux mouvements de rotation ou encore d'échange que nous avons présenté plus haut.

#### II.4.5.c. Densité spectrale de relaxation quadripolaire

Là où la spectroscopie RMN classique n'autorise que des transitions entre niveaux d'énergie consécutifs selon la règle de sélection  $m = \pm 1$ , la relaxation peut, elle, induire des transitions entre tous les niveaux d'énergie possibles ( $m = 0, m = \pm 1, m = \pm 2, \dots$ ). À chacune de ces transitions est associée une densité spectrale qui doit être prise en compte dans l'expression de la vitesse de relaxation des spins.

L'expression générale de la vitesse de relaxation d'un ensemble de spins s'écrit<sup>28</sup> :

$$R(\omega_j, x_i) = \mathcal{A}q(\omega_j, x_i) \quad (\text{II-91})$$

Ici,  $\mathcal{A}$  traduit la nature des interactions à l'origine de la relaxation. Le facteur  $q(\omega_j, x_i)$  est une fonction de la forme :

$$q(\omega_j, x_i) = \sum_j n_j J(\omega_j, x_i) \quad (\text{II-92})$$

Où  $\omega_j$  représente un ensemble de fréquences ;  $x_i$  est un paramètre caractérisant le processus de dynamique impliqué dans la relaxation.

Dans le modèle BPP et pour un mécanisme de relaxation quadripolaire pur (exemple d'un noyau de spin 3/2), les vitesses de relaxation s'écrivent comme suit<sup>14</sup> :

$$R_{1,fast} = \frac{1}{T_{1,fast}} = 2CJ_1 \quad (\text{II-93})$$

$$R_{1,fast} = \frac{1}{T_{1,fast}} = 2CJ_2 \quad (\text{II-94})$$

$$R_{2,fast} = \frac{1}{T_{2,fast}} = C(J_0 + J_1) \quad (\text{II-95})$$

$$R_{2,fast} = \frac{1}{T_{2,slow}} = C(J_1 + J_2) \quad (\text{II-96})$$

Dans ces équations ((II-93) à (II-96)), les indices 1 et 2 indiquent qu'il s'agit respectivement de relaxation longitudinale et transversales. Les  $J_n$  sont déterminés à partir de l'équation (II-88) et correspondent aux densités spectrales pour les transitions de fréquence  $\omega_0 - \omega_0 = 0$  pour  $J_0$ ,  $\omega_0$  pour  $J_1$  et  $\omega_0 + \omega_0 = 2\omega_0$  pour  $J_2$ . Le coefficient  $C$  qui tient compte de la constante de couplage quadripolaire moyenne  $\langle C_Q^2 \rangle$  s'écrit :

$$C = \frac{1}{40} \left( \frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) = \frac{1}{40} \langle C_Q^2 \rangle \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (\text{II-97})$$

Les paramètres de l'équation (II-97) gardent les mêmes définitions que ceux données dans le paragraphe (II.3.5).

Dans le régime de rétrécissement extrême ( $\tau_c \omega_0 \ll 1$ ), la relaxation (longitudinale et transversale) est monoexponentielle. En tenant compte de l'équation (II-89), les vitesses de relaxation deviennent alors :

$$R_{1,fast} = R_{1,slow} = 4C\tau_c \quad (\text{II-98})$$

$$R_{2,fast} = R_{2,slow} = 4C\tau_c \quad (\text{II-99})$$

En dehors de ce régime ( $\tau_c \omega_0 \gg 1$ ), on observe une relaxation multiexponentielle telle que :

$$R_{1,slow} < R_{1,fast} \quad (\text{II-100})$$

$$R_{2,slow} < R_{2,fast} \quad (\text{II-101})$$

La Figure II-13 est la représentation graphique des composantes lente et rapide des temps de relaxation pour une relaxation quadripolaire pure. Elle met en évidence les propriétés traduites par les équations (II-93) à (II-101).

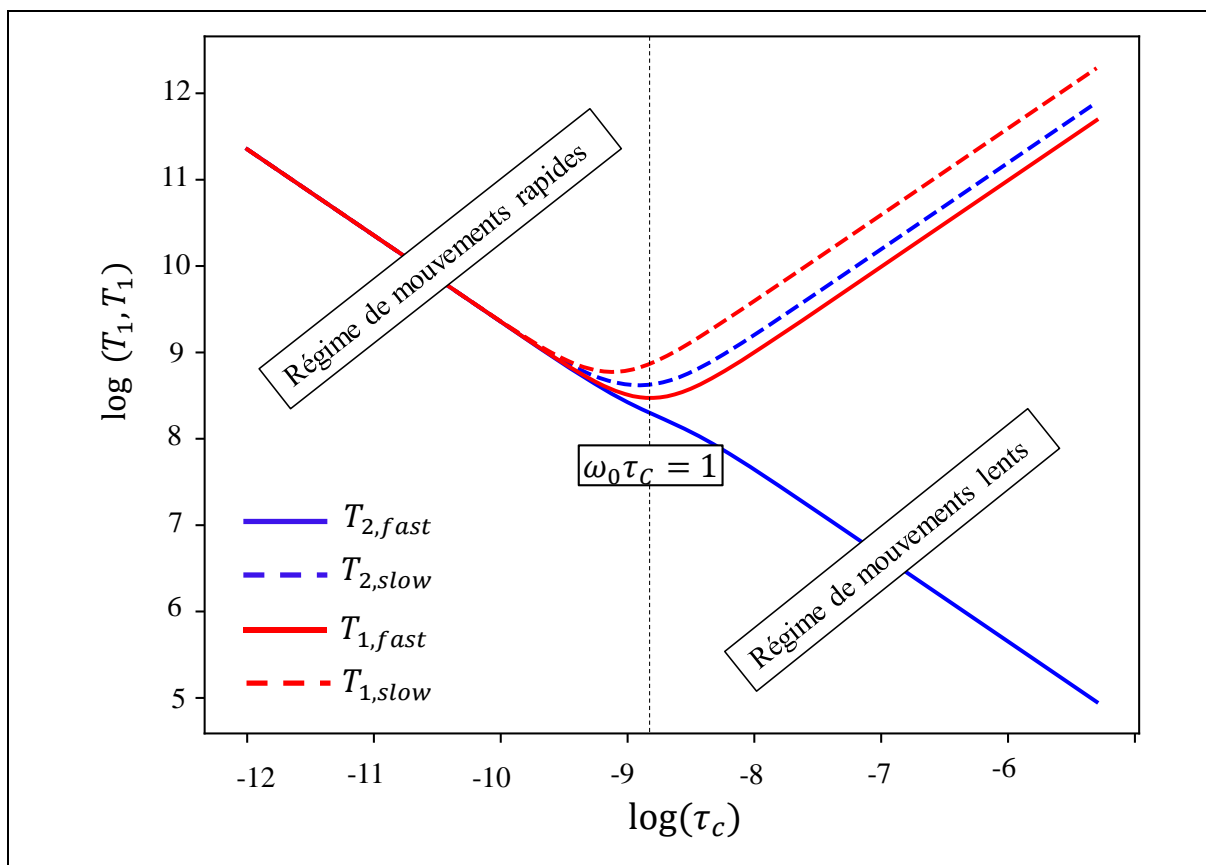


Figure II-13 : Évolution des composantes lentes et rapides des temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ) et transversale ( $T_2$ ) en fonction du temps de corrélation en échelle logarithmique, pour un noyau de spin 3/2. Ces courbes ont été tracées pour une fréquence de résonance  $\omega_0 = 6,6 \times 10^8$  Hz à un champ  $B_0$  de 9,4 Tesla. La figure met en évidence le recouvrement des temps de relaxation dans le régime de rétrécissement extrême et un éclatement au-delà.

### II.5. Quantification par RMN

Quelles que soient les interactions auxquelles sont soumis les spins d'un échantillon, le signal ( $S = \text{aire intégrée}$ ) RMN acquis est directement proportionnel au nombre de noyaux ( $N$ ) l'ayant généré<sup>32-34</sup>. Cette propriété peut être traduite mathématiquement comme suit :

$$S = k \cdot N \tag{II-102}$$

Où  $k$  est le facteur de sensibilité du spectromètre, une grandeur supposée constante pour toute les résonances d'un spectre. Pour que cette expression soit vraie, il faut prendre en compte le volume sensible qui est le volume réel de l'échantillon se trouvant dans le champ RF (Figure II-14-(a)). L'équation (II-102) devient alors :

$$S = k \cdot N \cdot V_S \tag{II-103}$$

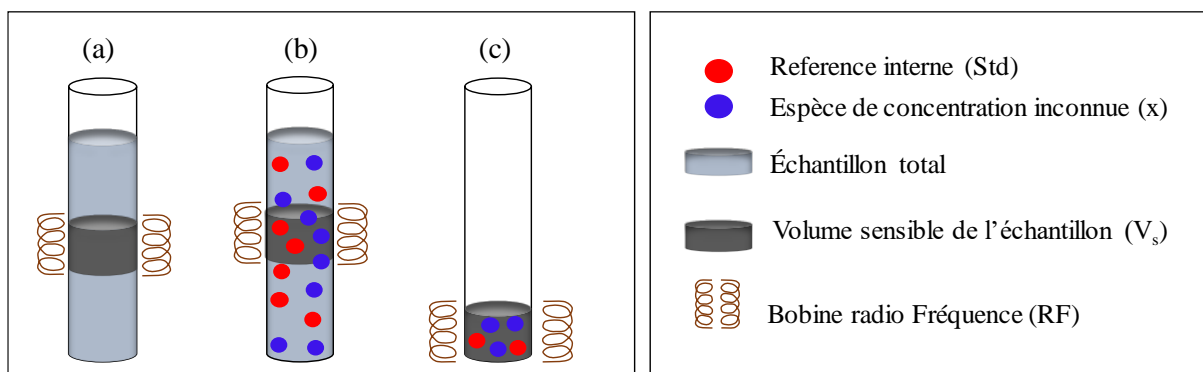


Figure II-14 : Schéma représentatif de quelques éléments essentiels à la quantification. a) Illustration de la partie sensible d'un échantillon contenu dans un tube en verre. b) Échantillon avec référence interne (cercle rouge) et espèce inconnue (cercle bleus) pour quantification relative. c) Échantillon avec référence interne et espèce inconnue, pour quantification absolue. Dans ce dernier cas, la totalité de l'échantillon est dans le champ RF (Volume sensible = volume total).

En RMN, la quantification nécessite que l'on travaille avec un échantillon de référence. Lorsque l'espèce à quantifier et la référence constituent deux échantillons différents on parle de « référence externe » et lorsque les deux sont contenus dans le même échantillon on parle de « référence interne ». Il est plus avantageux de travailler avec une référence interne car cela garantit d'acquérir les spectres dans des conditions expérimentales quasi-identiques et donc de minimiser les sources potentielles d'erreur.

### II.5.1. Quantification relative

C'est la méthode de quantification la plus simple en RMN. Elle permet de déterminer le ratio molaire  $n_x/n_y$  entre deux composés x et y à travers l'équation :

$$\frac{n_x}{n_y} = \frac{S_x N_y}{S_y N_x} \quad (\text{II-104})$$

Dans cette équation, on s'affranchit des grandeurs k et  $V_s$  considérées constantes pour tous les spectres acquis dans des conditions expérimentales identiques. Ici, on ne connaît pas le nombre exact de noyaux ni dans la référence ni dans l'échantillon à quantifier mais on connaît la proportion de l'un par rapport à l'autre. Lorsqu'on travaille avec une référence interne (Std) qui dont on connaît la concentration dans l'échantillon par exemple (Figure II-14-(b)), la pureté  $P_x$  de l'espèce x (de concentration inconnue) à quantifier par rapport à cette référence s'écrit :

$$P_x = \frac{S_x}{S_{\text{Std}}} \frac{N_{\text{Std}}}{N_x} \frac{M_x}{M_{\text{Std}}} \frac{m_{\text{Std}}}{m} P_{\text{Std}} \quad (\text{II-105})$$

Avec  $M_i$  ( $i=x$  ou Std) la masse molaire du composé  $i$ ,  $m$  la masse totale de l'échantillon,  $m_{Std}$  et  $P_{Std}$  respectivement la masse et la pureté de la référence interne.

### II.5.2. Quantification absolue

On parle de quantification absolue lorsque la totalité de l'échantillon analysée est dans le champ magnétique RF (Figure II-14-(c)). Ici, la référence (externe ou interne) doit aussi être absolue. Connaissant le nombre exact de noyaux contenu dans cette référence absolue ( $N_{Std}$ ) ainsi que les signaux RMN associés à la référence ( $S_{Std}$ ) et à l'échantillon de concentration inconnue ( $S_x$ ), on peut en déduire la teneur absolue ( $N_x$ ) du noyau analysé dans l'échantillon  $x$ . Les équations II-104 et II-105 sont aussi valables dans pour la quantification absolue. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes placés dans ces conditions de quantification absolue en travaillant avec un petit volume d'électrolyte (30 microlitres).

## II.6. Imagerie par résonance RMN

Jusqu'à maintenant, nous avons sous-entendu obtenir un spectre d'une expérience RMN et donc faire de la spectroscopie. À côté il y a aussi l'imagerie qui est fondamentalement basée sur les mêmes principes physiques avec pour différence majeure localisation spatiale.

### II.6.1. Principe général

Le principe de l'imagerie consiste à appliquer au système un gradient de champ magnétique ( $\vec{G}$ ) en plus du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . En chaque point de l'échantillon les spins subissent localement un champ  $\vec{B}_0 + \vec{B}(G)$  qui varie d'un point à un autre (champ spatialement inhomogène). La conséquence de cette inhomogénéité de champ est que les noyaux n'ont plus la même fréquence de résonance selon leur localisation spatiale dans l'échantillon. La distribution spatiale de la fréquence de résonance dans cette configuration s'écrit :

$$\omega(r) = \gamma B_0 + \gamma Gr = \gamma(B_0 + Gr) \quad (\text{II-106})$$

Où  $G$  est la norme du gradient de champ et  $r$  celle de la projection du vecteur position des spins dans l'échantillon sur l'axe du gradient. Si le gradient est appliqué à l'échantillon suivant une direction donnée ( $x, y, z$ ), on dit qu'on fait de l'encodage spatial de la fréquence de résonance des moments magnétiques de spin dans cette direction. On accède ainsi à des informations relatives aux noyaux dans des zones précises de l'échantillon.

Dans ces expériences, on utilise un gradient pulsé, c'est-à-dire un gradient appliqué pendant une durée bien déterminée. Ces gradients sont créés, tout comme les autres champs mentionnés plus haut, par des bobines dans lesquelles on fait passer du courant électrique.

### II.6.2. Espace réciproque ou espace k

De même que le signal temporel en spectroscopie RMN nécessite l'utilisation de la transformation de Fourier pour être converti en signal fréquentiel, il en est de même pour le signal en imagerie. Le signal, encodé en fréquence, est enregistré dans le domaine temporel puis soumis à une transformation de Fourier dans chacune des dimensions. On définit ainsi un espace réciproque ou espace k qui représente l'espace dans lequel le signal est enregistré. Le signal  $dS$  correspondant à un élément de volume  $dV$  est donné par l'expression suivante :

$$dS(G, t) = \rho(r) \exp[i\gamma(B_0 + G \cdot r)t] dV \quad (\text{II-107})$$

Où  $\rho(r)$  est la densité de spin à la position  $r$  de l'échantillon. Pour étendre cette expression à tout l'échantillon, on applique une transformation de Fourier de dimension  $N$  selon que le gradient a été appliqué dans  $N$  dimensions de l'échantillon. Pour une image tridimensionnelle (3D) par exemple, on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{2\pi} \iiint s(k) \exp[-i2\pi k \cdot r] dk \quad (\text{II-108})$$

$$s(k) = \iiint \rho(s) \exp[i2\pi k \cdot r] dr \quad (\text{II-109})$$

Avec  $k$  défini par :

$$k = \frac{1}{2\pi} rGt \quad (\text{II-110})$$

### II.6.3. Encodage fréquentiel

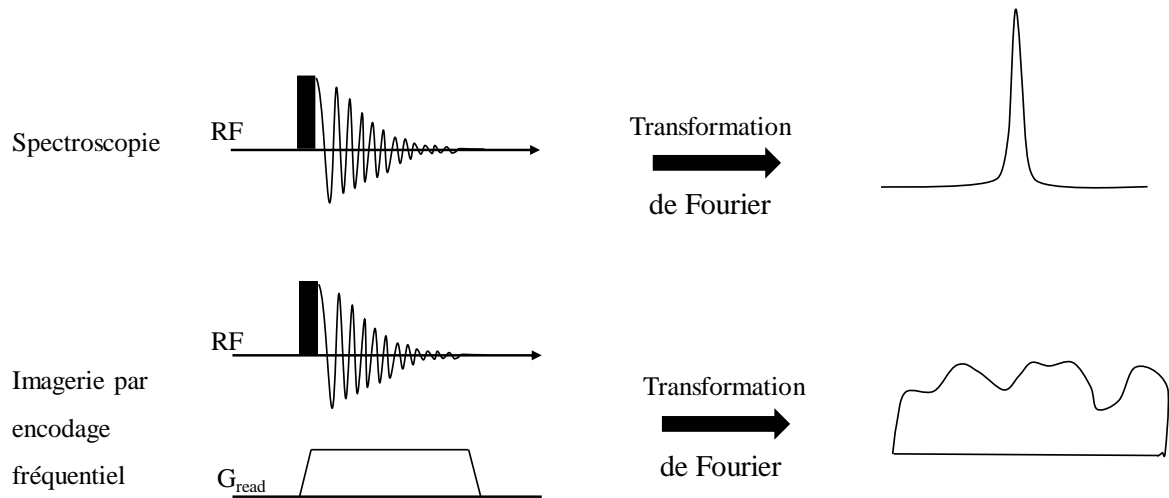
L'encodage fréquentiel consiste à appliquer un gradient de champ magnétique pendant la détection du signal RMN. Le gradient est appliqué suivant une seule direction, dans laquelle la fréquence de Larmor de résonance des spins varie linéairement. Pour un gradient appliqué suivant l'axe  $z$  par exemple, l'équation (II-106) devient :

$$\omega(z) = \gamma(B_0 + G \cdot z) \quad (\text{II-111})$$

$\omega(z)$  est la fréquence de résonance des spins à la position «  $z$  » de l'échantillon. Le gradient de l'encodage fréquentiel est appelé gradient de lecture ( $G_{read}$ ). Le signal d'un échantillon acquis



sous  $G_{\text{read}}$  est un profil (Figure II-15). Ce profil représente la somme des signaux obtenus en chaque point  $z$  de l'échantillon et renseigne sur l'homogénéité ou non de l'échantillon.



*Figure II-15: Représentation schématique de la séquence la plus simple d'acquisition d'un profil spatial par encodage fréquentiel*

Il faut noter que l'encodage fréquentiel mélange des informations de la dimension spectrale et de la dimension spatiale. Le profil qu'on obtient est la convolution de la raie RMN et de forme de l'objet décrite par le gradient. Pour avoir une image résolue, il faut donc que l'intensité du gradient fasse en sorte de dominer la largeur de la raie RMN.

## Bibliographie

1. Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. (2002).
2. *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications: Duer/Solid-State*. (Blackwell Science Ltd, 2001).
3. Man, P. P. Quadrupolar Interactions. *Encyclopedia of Magnetic Resonance* 1–10 (2011)
4. Levitt, M. H. *Spin Dynamics - Basics of NMR.pdf*. (Wiley, 2001).
5. Hanni, M., Lantto, P. & Vaara, J. Nuclear spin relaxation due to chemical shift anisotropy of gas-phase  $^{129}\text{Xe}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13704 (2011).
6. Carper, W. R., Wahlbeck, P. G. & Dölle, A.  $^{13}\text{C}$  NMR Relaxation Rates: Separation of Dipolar and Chemical Shift Anisotropy Effects. *J. Phys. Chem. A* **108**, 6096–6099 (2004).
7. Klauda, J. B., Roberts, M. F., Redfield, A. G., Brooks, B. R. & Pastor, R. W. Rotation of Lipids in Membranes: Molecular Dynamics Simulation,  $^{31}\text{P}$  Spin-Lattice Relaxation, and Rigid-Body Dynamics. *Biophysical Journal* **94**, 3074–3083 (2008).
8. Gupta, A., Stait-Gardner, T., Moghaddam, M. J. & Price, W. S. Dipolar relaxation revisited: A complete derivation for the two spin case: DIPOLAR RELAXATION REVISITED. *Concepts Magn. Reson.* **44**, 74–113 (2015).
9. Jang, H. M. & Fuerstenau, D. W. The Nature of Simple Monovalent Cation-Silica Interaction As Reflected in the Spin-Lattice Relaxation Time of  $^{23}\text{Na}$ . *Langmuir* **3**, 1114–1118 (1987).
10. Zwetsloot, J. P. H. & Leyte, J. C.  $^{23}\text{Na}$ -NMR relaxation in systems of latex and an ionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science* **181**, 351–361 (1996).
11. Porion, P., Faugère, M. P., Lécolier, E., Gherardi, B. & Delville, A.  $^{23}\text{Na}$  nuclear quadrupolar relaxation as a probe of the microstructure and dynamics of aqueous clay dispersions: An application to laponite gels. *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3477–3485 (1998).

12. Endre, Z. H., Allis, J. L., Ratcliffe, P. J. & Radda, G. K. 87-Rubidium NMR: A novel method of measuring cation flux in intact kidney. *Kidney International* **35**, 1249–1256 (1989).
13. Urry, D. W., Trapane, T. L., Venkatachalam, C. M. & Prasad, K. U. Rubidium-87 NMR Study of Ion Interaction with the Gramicidin Transmembrane Channel. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 1448–1454 (1986).
14. Wimperis, S. Relaxation of Quadrupolar Nuclei Measured via Multiple-Quantum Filtration. *Encyclopedia of Magnetic Resonance* **31**, 1–8 (2011).
15. Huynh, T. V. *et al.* Restricted lithium ion dynamics in PEO-based block copolymer electrolytes measured by high-field nuclear magnetic resonance relaxation. *Journal of Chemical Physics* **147**, (2017).
16. Wennerström, H. Nuclear magnetic relaxation induced by chemical exchange. *Molecular Physics* **24**, 69–80 (1972).
17. Zimmerman, J. R. & Brittin, W. E. Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel. *J. Phys. Chem.* **61**, 1328–1333 (1957).
18. Brownstein, K. R. & Tarr, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A* **19**, 2446–2453 (1979).
19. Kleinberg, R. L., Kenyon, W. E. & Mitra, P. P. Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rock. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **108**, 206–214 (1994).
20. Pocan, P. *et al.* Exploring the water mobility in gelatin based soft candies by means of Fast Field Cycling (FFC) Nuclear Magnetic Resonance relaxometry. *Journal of Food Engineering* **294**, 110422 (2021).

21. Perrin, J.-C., Lyonnard, S., Guillermo, A. & Levitz, P. Water Dynamics in Ionomer Membranes by Field-Cycling NMR Relaxometry. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5439–5444 (2006).
22. Xu, F., Leclerc, S. & Canet, D. NMR Relaxometry Study of the Interaction of Water with a Nafion Membrane under Acid, Sodium, and Potassium Forms. Evidence of Two Types of Bound Water. *J. Phys. Chem. B* **117**, 6534–6540 (2013).
23. Conti, S. Proton magnetic relaxation dispersion in aqueous biopolymer systems: I. Fibrinogen solutions. *Molecular Physics* **59**, 449–482 (1986).
24. Yu, P. & Kirkpatrick, R. J.  $^{35}\text{Cl}$  NMR relaxation study of cement hydrate suspensions. *Cement and Concrete Research* **31**, 1479–1485 (2001).
25. Gossuin, Y., Colet, J.-M., Roch, A., Muller, R. N. & Gillis, P. Cesium Adsorption in Hydrated Iron Oxide Particles Suspensions: An NMR Study. *Journal of Magnetic Resonance* **157**, 132–136 (2002).
26. Kim, Y. & Kirkpatrick, R. J. NMR T1 relaxation study of  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{23}\text{Na}$  adsorbed on illite. *American Mineralogist* **83**, 661–665 (1998).
27. Goldman, M. Formal Theory of Spin–Lattice Relaxation. *Journal of Magnetic Resonance* **149**, 160–187 (2001).
28. Beckmann, P. A. Spectral densities and nuclear spin relaxation in solids. *Physics Reports* **171**, 85–128 (1988).
29. Lipari, G. & Szabo, A. Nuclear magnetic resonance relaxation in nucleic acid fragments: models for internal motion. *Biochemistry* **20**, 6250–6256 (1981).
30. Lipari, G. & Szabo, A. Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules. 1. Theory and range of validity. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4546–4559 (1982).

31. Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948).
32. Bharti, S. K. & Roy, R. Quantitative  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **35**, 5–26 (2012).
33. Malz, F. & Jancke, H. Validation of quantitative NMR. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **38**, 813–823 (2005).
34. Holzgrabe, U. Quantitative NMR spectroscopy in pharmaceutical applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **57**, 229–240 (2010).

## **Chapitre III : Utilisation des ions de noyaux quadripolaires ( $I > 1/2$ ) comme sonde des phénomènes de surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse**

### **III.1. Introduction**

L'objet de ce chapitre est de mettre en évidence l'utilisation des noyaux quadripolaires comme sonde de surface dans des mélanges oxyde/solutions aqueuses. En exploitant une infirme partie du large panel d'expériences qu'offre la RMN (spectroscopie, imagerie, relaxométrie...), ainsi que la sensibilité des noyaux quadripolaires aux gradients de champ électrique (EFG), nous tenterons d'accéder à des informations relatives aux interactions ions-surface et aux interfaces oxyde/solutions aqueuses.

L'imagerie 1D et la spectroscopie quantitative à simple impulsion, serviront principalement à matérialiser les effets de l'adsorption d'un ion sur sa signature spectrale. En pratique, cela reviendra à faire un suivi « indirect » des effets de la relaxation transversale  $T_2$  (élargissement du signal, signal inaccessible...) sur la réponse RMN renvoyée. Concernant la relaxation, nous ferons essentiellement des mesures de temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ). En exploitant la sensibilité de cette grandeur à la dynamique des ions (restriction de la mobilité aux interfaces), nous montrerons les effets de compétition entre anions et cations, et entre cations de nature différente vis-à-vis de la surface.

Ce chapitre est une sorte de préambule où nous investiguons les différents outils dont nous disposons pour accéder aux informations qui nous intéressent. Nous espérons aboutir à la fin, à un protocole expérimental adapté, à même de fournir des informations pertinentes notamment sur la nature et la fraction des ions en surface, la fraction de signal potentiellement inaccessible (en cas de relaxation très rapide), les temps de corrélation des ions ou encore les constantes de couplage quadripolaires caractérisant les effets observés, dans la mesure du possible.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été acquis sur un spectromètre avec un champ magnétique  $B_0 = 9,4$  Tesla, ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 400 MHz pour le proton ( $^1\text{H}$ ).

### **III.2. Description des systèmes d'étude**

#### **III.2.1. Nature de l'oxyde étudié**

Pour atteindre les objectifs fixés en introduction, nous avons choisi de travailler avec un échantillon de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) commercial (Sigma-Aldrich) de structure cristalline

anatase. Selon le fournisseur, l'oxyde a une pureté de 99,6% et une densité de 3,9 g/cm<sup>3</sup>. Sa surface spécifique a été déterminée au laboratoire par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) et vaut 14 m<sup>2</sup>/g. Dans la suite de ce manuscrit, on l'appellera TiO<sub>2</sub>-325mesh pour des raisons de simplicité. La nomination « 325 mesh » indique la taille moyenne des particules annoncée par le fournisseur, qui serait de 44 micromètres (diamètre moyen). Dans ce chapitre, nous nous contenterons de cette granulométrie annoncée. Elle sera vérifiée par des analyses microscopiques au chapitre 4. Pour toutes les expériences RMN, l'oxyde a été utilisé sans aucun traitement préalable.

### III.2.2. Caractéristiques des milieux électrolytiques

Les mélanges oxyde/solutions aqueuses ont été obtenus en imprégnant de la poudre de TiO<sub>2</sub>-325mesh à des électrolytes aqueux variés, selon des objectifs visés. Pour commencer, l'utilisation de solutions aqueuses de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) a servi à élucider la nature de l'interaction, source des effets observés à travers la réponse RMN. Des électrolytes à base de bromure de lithium (LiBr), de sodium (NaBr), de rubidium (RbBr) et de césium (CsBr) ont ensuite été utilisés pour mettre en évidence à la fois les différences d'affinité entre anion (Br<sup>-</sup>) et cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) vis-à-vis de la surface et les effets de compétitions d'ions.

Le choix de ces électrolytes n'est pas fortuit. Pour le NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aqueux, il est motivé par le fait que le noyau observé (l'azote) dans cet électrolyte, soit le même pour l'anion (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et le cation (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). On a ainsi la possibilité d'avoir sur le même spectre RMN, le signal de l'azote dans NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et donc de minimiser les erreurs de mesures (signal acquis dans les mêmes conditions expérimentales). De plus, l'azote existe sous forme de deux isotopes observables en RMN dont l'un est quadripolaire (<sup>14</sup>N de *spin*  $I = 1$ ) et l'autre non (<sup>15</sup>N de *spin*  $I = 1/2$ ). En comparant la réponse RMN (spectres et temps de relaxation) de ces deux isotopes on serait capable de distinguer les effets provenant de couplages quadripolaires (s'ils existent), de ceux d'autre nature (dipolaire, CSA...).

Quant au choix des électrolytes à bromure d'alcalins (X-Br avec X = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), il est justifié d'une part par le fait que les sels employés impliquent un anion identique (Br<sup>-</sup>), observable en RMN, pour différents cations de propriétés physico-chimiques proches (ils ont la même structure électronique  $nS^1$  dans le tableau périodique). D'autre part, ces cations présentent des différences, notamment au niveau de la taille (rayon ionique), qui comme on l'a vu au premier chapitre de ce manuscrit, ont une influence avérée sur leur affinité avec la surface des oxydes (pouvoir structurant et déstructurant par exemple).

En terme de propriétés magnétiques nucléaires,  ${}^7\text{Li}^+$ ,  ${}^{23}\text{Na}^+$  et  ${}^{87}\text{Rb}^+$  ont un spin  $I = 3/2$  alors que le  ${}^{133}\text{Cs}$  a un spin  $I = 7/2$ . Ce sont tous des noyaux quadripolaires capables donc de générer des interactions plus ou moins fortes en présence d'un EFG, c'est-à-dire à proximité de particules d'oxyde électriquement chargées (dans notre cas).

Bien que l'ion potassium ( $\text{K}^+$ ) soit aussi un noyau quadripolaire, il n'a pas été inclus dans la série de cations étudiée. Il est en effet du point de vue de la RMN, un noyau très peu sensible qui rend son étude difficile (nécessité d'une sonde bas gamma, accumulation du signal pour avoir un bon rapport signal/bruit (temps d'expérience long, ...)). Le  ${}^7\text{Li}$  a été privilégié au  ${}^6\text{Li}$  (spin  $I=1$ ) qui est aussi un noyau quadripolaire, du fait de son abondance naturelle plus élevée (92,41% contre 7,59% pour  ${}^6\text{Li}$ ). Le  ${}^6\text{Li}$ , est un noyau quasi-spin  $1/2$  avec son moment quadripolaire de  $-0,0808 \text{ fm}^2$  ( $\text{fm}^2 = \text{femtomètre carré}$ ) contre  $-4,01 \text{ fm}^2$  pour le  ${}^7\text{Li}$ . De plus,  ${}^7\text{Li}$  est beaucoup plus sensible que  ${}^6\text{Li}$  du fait de son rapport gyromagnétique élevé ( $\gamma({}^7\text{Li}) = 10,4 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ,  $\gamma({}^6\text{Li}) = 3,9 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ ), ce qui facilite son étude.

### III.3. Optimisation des paramètres expérimentaux

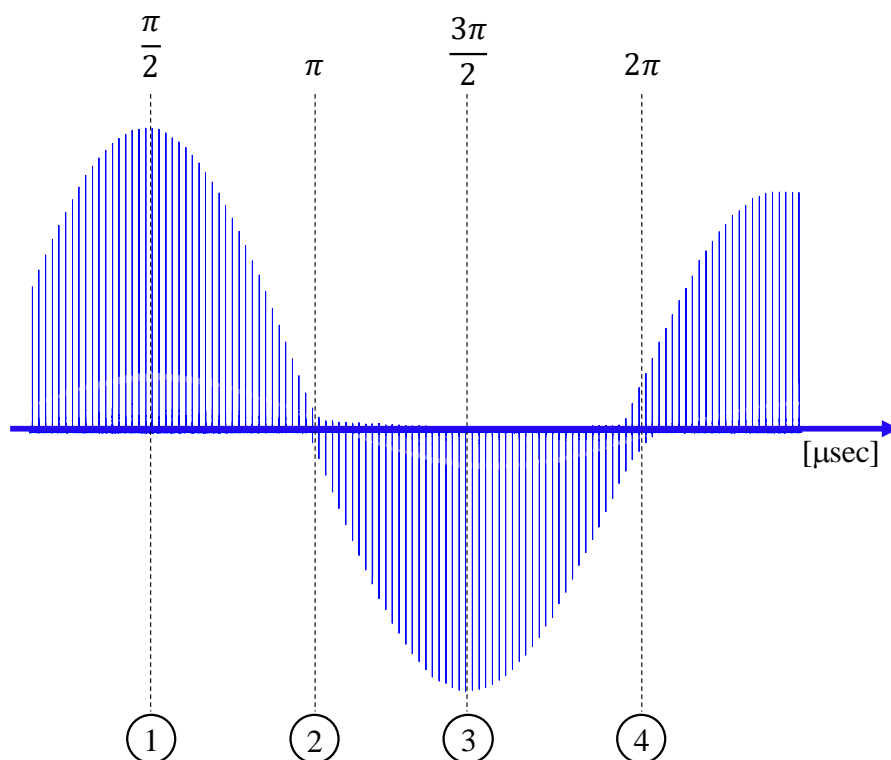
#### III.3.1. Homogénéité de champ et courbe de nutation

Pour réaliser une expérience RMN (quelle que soit sa nature), il convient de calibrer un certain nombre de paramètres expérimentaux avant l'acquisition des données. L'homogénéité du champ magnétique est par exemple optimisée à partir de bobines additionnelles dites de « shim » dont le rôle est d'homogénéiser le champ  $\vec{B}_0$  dans la zone de l'échantillon à regarder. Plus la raie spectrale est fine, plus le champ est homogène. Cette opération est ici effectuée sur un liquide contenu dans un tube et dont le volume occupé est bien supérieur à la zone de détection de la bobine RMN d'émission/réception.

Un autre paramètre important à calibrer est la durée de l'impulsion radiofréquence (RF). En faisant traverser la bobine RF par un courant oscillant, dont la fréquence est proche de celle de Larmor, pendant une durée de l'impulsion (P1), on induit un champ électromagnétique qui permet d'écarter l'aimantation de sa position d'équilibre (parallèle à  $B_0$ ). La valeur optimale de P1 correspond à celle pour laquelle le signal est maximal (bascule de l'aimantation dans le plan transversal = orthogonal à  $B_0$ ). L'expérience consistant à acquérir une succession de spectres en faisant varier la valeur de P1 est appelée expérience de nutation. L'évolution du signal décrit alors une courbe sinusoïdale (courbe de nutation) illustrée par la [Figure III-1](#). Les points



1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux impulsions pour lesquelles l'aimantation est basculée respectivement d'un angle de 90, 180, 270 et 360 degrés (°).



*Figure III-1 : Exemple de courbe de nutation mettant en évidence l'évolution sinusoïdale du signal en fonction du pulse  $p1$ . Aux points 1, 2, 3 et 4, l'aimantation est basculée respectivement de 90, 180, 270 et 360 degrés.*

Cette expérience de nutation a été obtenue avec un volume de liquide supérieure au volume de détection de la bobine RF. De ce fait le champ RF ( $B_1$ ) obtenu (= fréquence de nutation) correspond à une valeur moyenne. En effet, si le champ est plutôt homogène au centre de la bobine, il n'en est pas de même dans l'environnement proche et à l'extérieur de la bobine.

Pour illustrer cela, nous avons effectué une expérience de nutation couplée à une expérience d'imagerie 1D. L'optimisation de la durée de l'impulsion est enregistrée sous gradient de champ magnétique. Sa représentation sous forme d'une carte (de champ  $\vec{B}_1$ ) permet de mesurer en un point de l'échantillon suivant une direction donnée la valeur optimale de  $P1$ .

La [Figure III-2-\(a\)](#) représente une carte de champ  $\vec{B}_1$  réalisée pour  $^1\text{H}$ , sur un tube RMN contenant de l'eau. On remarque aisément que le point de passage en zéro (inversion du signal ou *zero crossing* en anglais) n'est pas le même en tout point de l'échantillon. Cette vision peut être simplifiée en comparant des courbes de nutation 1D extraites à différents endroits de la

carte Figure III-2-(b). La différence de *zero crossing* est marqué par le trait vertical pointillés.

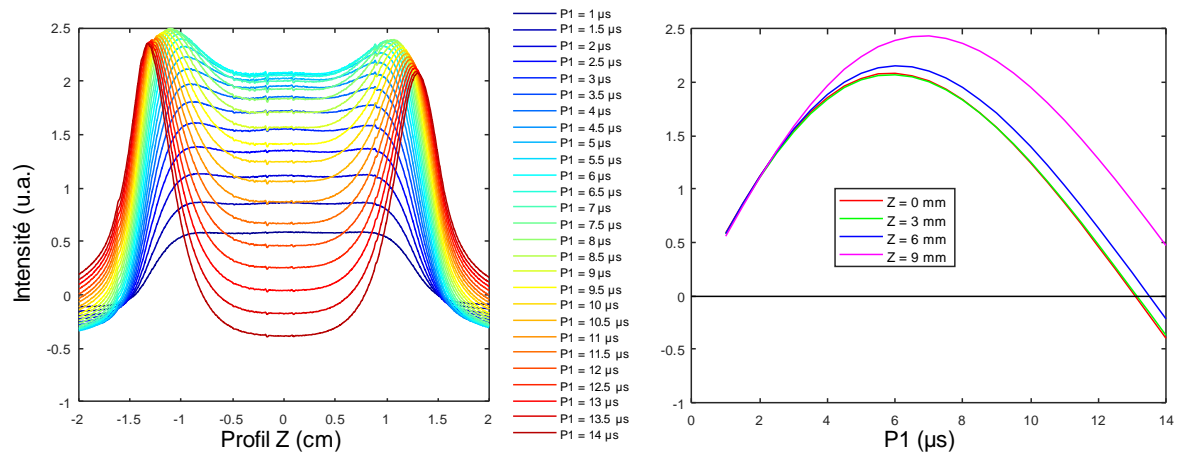


Figure III-2 : a) Évolution du profil 1D d'un tube de liquide de NaBr-1M, acquis à l'aide d'une expérience de courbe de nutation sous gradient de champ magnétique de 2,5 G/cm. b) courbe de nutation 1D extrait à différents endroits de l'échantillon (0, 3, 6 et 9 mm du centre).

On note néanmoins une zone de 6 mm au centre de la bobine pour laquelle le *zero crossing* est constant donnant ici une valeur optimale de P1 d'environ 6 μs.

Pour les noyaux quadripolaires en particulier, la valeur de P1 optimale obtenue pour une référence liquide n'est pas forcément la même pour un solide ; celle-ci dépend notamment du champ RF utilisé ( $\nu_{RF}$ ) et de la fréquence quadripolaire du noyau considéré pour le matériau étudié ( $\nu_Q$ ). Dans le cas particulier où  $\nu_{RF} \ll \nu_Q$ , on a la relation :

$$P1 (solide) = \frac{P1 (liquide)}{\left(I + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{III-1})$$

Lorsque l'impulsion appliquée à l'échantillon solide est celle donnée par l'équation (III-1), on dit qu'on est sélectif de la transition centrale ; pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier par exemple, cela revient à exciter uniquement la transition  $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ . Pour exciter toutes les populations de spins (y compris celles des transitions satellites), il faut appliquer à l'échantillon une impulsion beaucoup plus faible telle que  $P1(solide) \ll \frac{P1(liquide)}{\left(I + \frac{1}{2}\right)}$ .

Dans les mélanges oxyde – solution aqueuse objets de cette étude, bien qu'il existe la possibilité que l'interaction quadripolaire soit non nulle aux interfaces, nous n'étions jamais dans ce régime d'impulsion de solide donné par l'équation (III-1). Les impulsions optimisées pour les différents systèmes étudiés étaient toujours les mêmes que celles des références liquides.

### III.3.2. Mesure de temps de relaxation longitudinal

Au-delà du fait que nous ferons des études par mesure de temps de relaxation, connaître le temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ) est essentiel pour définir le délai de recyclage ( $D_1$ ) dans une expérience RMN. C'est le temps pendant lequel on laisse l'aimantation se reconstituer suivant sa position d'équilibre. Expérimentalement, on considère que le spectre est quantitatif pour un délai  $D_1 = 5 \times T_1$ , ce qui traduit une aimantation reconstituée à plus de 99,3%.

Le temps de relaxation longitudinal peut être mesuré soit par une expérience de saturation-récupération (SR) soit par une inversion-récupération (IR). La SR consiste à appliquer à l'échantillon, un train d'impulsion de  $90^\circ$  à intervalle de temps régulier de durée inférieure à  $T_1$ , dans le but de saturer l'aimantation. Dans l'idéal le signal saturé est nul car l'aimantation macroscopique est détruite complètement. Après cette étape, on effectue plusieurs expériences pour lesquelles on fait varier le temps de récupération TR. Le signal récupéré en fonction de TR évolue alors suivant l'équation :

$$M_z = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{TR}{T_1}} \right) \quad (\text{III-2})$$

La valeur de  $T_1$  est ensuite obtenue en modélisant la courbe représentant la variation d'intensité des spectres de la série, à l'aide de l'équation (III-2). La SR est plus adaptée à des échantillons solides (qu'à des échantillons liquides), pour lesquelles il est plus simple de saturer le signal. Dans cette thèse, nous avons plutôt choisi la méthode d'IR pour nos mesures de  $T_1$ . Étant donné que les noyaux (ions) étudiés se trouvent dans les phases liquides (électrolytes), cette méthode s'avère être la plus adaptée. L'un des inconvénients majeurs qu'on peut trouver à cette méthode est en rapport avec la durée de l'expérience. Il faut en effet dès le départ, définir un délai de recyclage proche du  $D_1$  quantitatif pour que la mesure soit fiable. Cela a pour conséquence de rendre les expériences beaucoup plus longues surtout pour des noyaux qui ont des  $T_1$  longs. C'est le cas par exemple du noyau de  $^7\text{Li}$  dont le  $T_1$  est de l'ordre d'une vingtaine de seconde (20 s) dans une solution aqueuse de LiBr à 1M. Cela revient à choisir un  $D_1 \geq 100\text{s}$  pour espérer une mesure précise.

La séquence de l'IR débute par l'application d'une impulsion de  $180^\circ$ , pour inverser l'aimantation dans la direction  $-z$  à l'opposé du champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Cette inversion est suivie d'une période de récupération d'une durée de temps d'inversion (TI), après quoi l'aimantation est basculée dans le plan transversal et enregistrée (Figure III-3-(a)). Comme

précédemment, on acquiert une série de spectres à des valeurs de TI variées et croissantes (Figure III-3-(b)) avec une évolution du signal de la forme :

$$M_z = M_0 \left( 1 - 2e^{-\frac{TI}{T_1}} \right) \quad (\text{III-3})$$

La courbe décrivant l'évolution de l'intensité des signaux des spectres est modélisée par l'équation (III-3) pour déterminer la valeur de  $T_1$  (Figure III-3-(c))<sup>2</sup>. L'équation (III-3) sous-entend que l'impulsion de  $180^\circ$  inverse parfaitement l'aimantation. Dans les faits, ce n'est pas toujours le cas. Il faut alors corriger cette équation en prenant en compte le facteur (A) qui traduit l'efficacité de l'inversion suivant l'équation :

$$M_z = M_0 \left( 1 - 2 \times A \times e^{-\frac{TI}{T_1}} \right) \quad (\text{III-4})$$

Cette dernière équation est celle utilisée par le logiciel TopSpin (cas de cette thèse) pour calculer le  $T_1$ . Pour une inversion totale,  $A \approx 1$  et pour une inversion partielle  $A < 1$ .

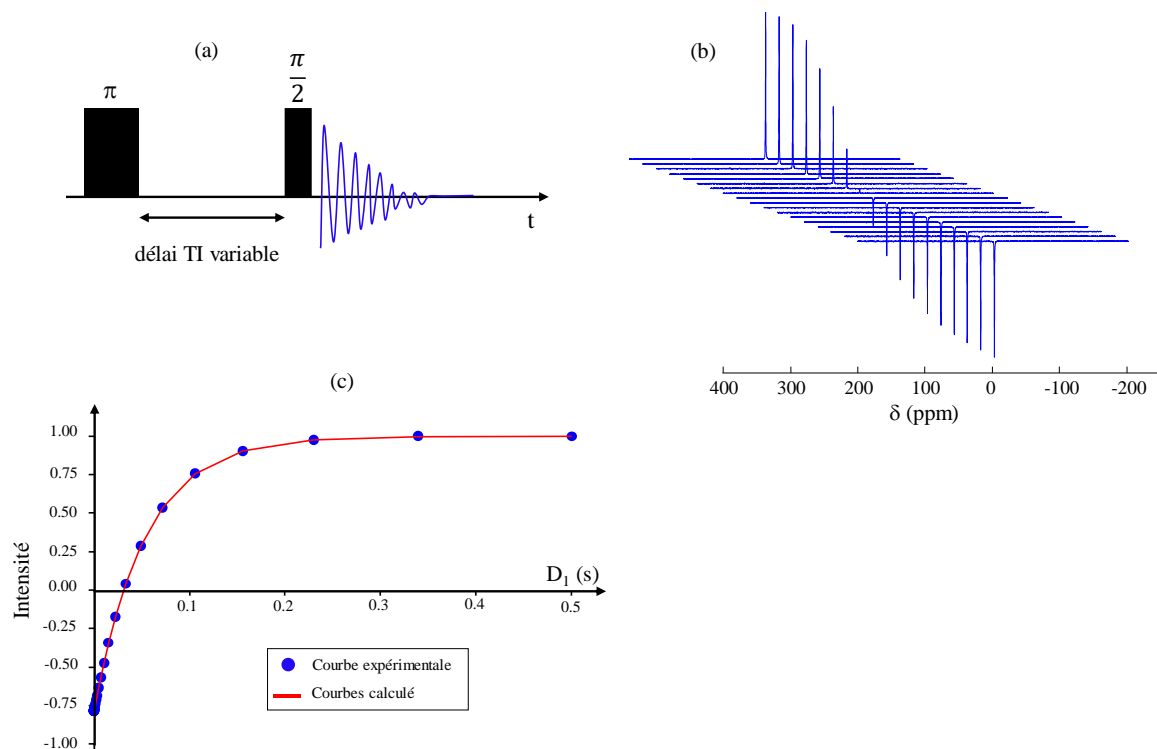


Figure III-3 : Illustration d'une expérience d'inversion-récupération a) séquence d'impulsion b) série de spectres obtenus pour les délais TI variables, (c) modélisation de la courbe donnant la variation de l'intensité des spectres en fonction de TI (équation (I-3))

### III.3.3. Limitation de l'efficacité d'une impulsion RF

Quand on manipule des systèmes ayant des temps de relaxation longitudinal très courts (de l'ordre de quelques centaines de  $\mu\text{s}$  à quelques ms), la mesure de  $T_1$  par IR s'avère un peu plus complexe. Cela s'explique par le fait que ces temps de relaxation ( $T_1$ ) soient finalement du même ordre de grandeur que la durée de l'impulsion (P1). En effet, dans les sondes liquides en générale et dans celle que nous utilisons en particulier, les durées d'impulsions sont de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes. Si alors on travaille avec des noyaux tels que le  $^{81}\text{Br}$  ( $T_1$  variant de 100 à 800  $\mu\text{s}$ ), ou même le  $^{23}\text{Na}$  (2 à 60 ms), on se retrouve dans des conditions où les effets de relaxation sous impulsion deviennent non négligeables. Aussitôt écartés de leur position d'équilibre, les spins tendent à y retourner avec une probabilité beaucoup plus élevée d'y parvenir. Ce phénomène peut être visualisé comme une sorte de compétition entre l'impulsion qui tend à basculer les spins dans le plan transversal et la relaxation qui les pousse plutôt à retourner à l'équilibre. La fraction de spins relaxées sous impulsion devient dès lors non négligeable.

De façon concrète, cette limitation de l'impulsion se reflète sur une mesure de  $T_1$  par l'inversion partielle de l'aimantation que nous avons mentionné au paragraphe (III.3.2), à travers le paramètre A. Dans certaines conditions ( $A < 0,5$  pour nos échantillons par exemple), on n'inverse plus du tout l'aimantation, ce qui peut compliquer la détermination de  $T_1$  si la courbe obtenue ne présente pas de variations suffisantes.

### III.4. Utilisation de l'azote 14 ( $^{14}\text{N}$ ) comme sonde des phénomènes de surface dans le mélange $\text{TiO}_2$ \_325mesh/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -1M

#### III.4.1. Protocole expérimental

Pour saisir la portée du caractère quadripolaire du noyau  $^{14}\text{N}$  sur sa réponse RMN dans le mélange  $\text{TiO}_2$ \_325mesh/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -1M, il nous a paru judicieux de le comparer à celle de son isotope  $^{15}\text{N}$  qui est lui un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ . De ce fait, nous avons préparé deux jeux d'électrolytes de concentration 1 mol/L, dont l'un à base de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en abondance naturelle ( $\%(^{14}\text{N}) = 99,636$  et  $\%(^{15}\text{N}) = 0,364$ ) et l'autre enrichi à 95% en  $^{15}\text{N}$ . Dans les deux cas, un échantillon de l'électrolyte a été préalablement analysé pour servir de référence, puis un second, mélangé à du  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, pour observer les effets de l'ajout du solide sur le signal.

Au total, nous avons donc quatre échantillons sur lesquelles ont été réalisées de la spectroscopie à simple impulsion et des mesures de  $T_1$ . Les échantillons contenant l'électrolyte en abondance

naturelle ( $^{14}\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$ ) ont servi à faire de la RMN de  $^{14}\text{N}$  et ceux avec l'électrolyte enrichi ( $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$ ) à faire la RMN de  $^{15}\text{N}$ . Pour désigner les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  dans chacun de ces électrolytes, nous les écrivons en indiquant l'isotope de l'azote analysé ( $^{14}\text{NH}_4^+$ ,  $^{15}\text{NH}_4^+$ ,  $^{14}\text{NO}_3^-$ ,  $^{15}\text{NO}_3^-$ ).

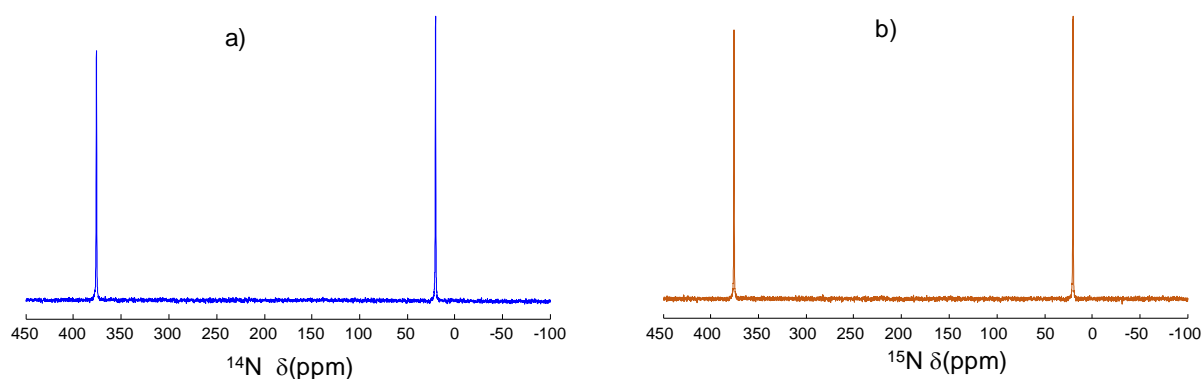
Le [Tableau III-1](#) indique les quantités d'oxyde et d'électrolyte rajoutés dans les différents échantillons analysés.

*Tableau III-1 : récapitulatif des quantité de  $\text{TiO}_2\text{_{325mesh}}$  et d'électrolytes rajoutés aux différents échantillons analysés.*

échantillons	masse $\text{TiO}_2\text{_{325mesh}}$ (mg)	Volume $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$ ( $\mu\text{L}$ )
références	-	325
mélanges	344	230

### III.4.2. Différenciation entre les signatures spectrales de $^{14}\text{N}$ et $^{15}\text{N}$

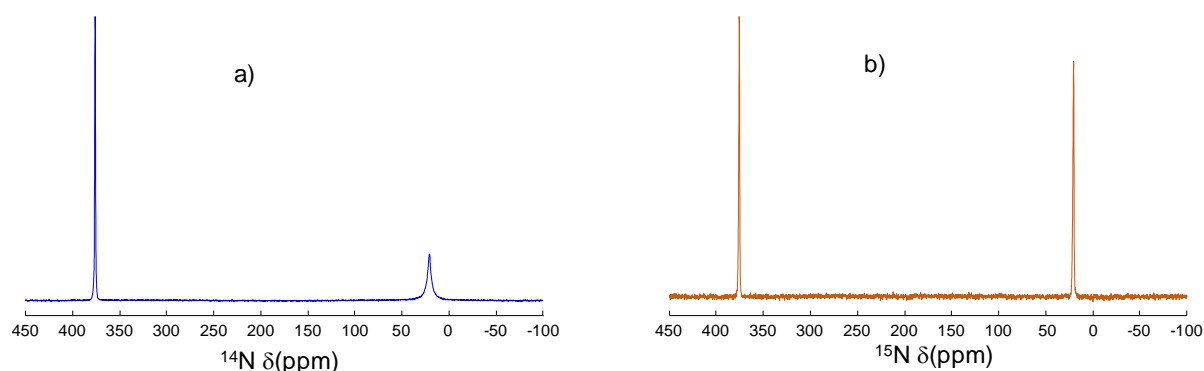
Dans la suite de ce paragraphe, un code couleur a été adopté pour faciliter la lecture des spectres. En bleu, nous avons les spectres des échantillons contenant  $^{14}\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$  (référence et mélange) et en orange ceux des échantillons contenant  $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$  (référence et mélange).



*Figure III-4: Spectres RMN à simple impulsion de a)  $^{14}\text{N}$  et de b)  $^{15}\text{N}$  dans les échantillons de référence (325  $\mu\text{L}$  de solution). Sur chaque spectre, le pic à  $\delta \cong 376 \text{ ppm}$  correspond à l'azote dans  $\text{NO}_3^-$  et celui à  $\delta \cong 21 \text{ ppm}$  à l'azote dans  $\text{NH}_4^+$ . Les spectres ont été acquis à un champ  $B_0=9,4 \text{ T}$ , avec une sonde MAS 7 mm en conditions statiques.  $P_1=13,75 \mu\text{s}$  pour une puissance de 100 Watt.*

De façon générale, on observe sur les spectres des quatre échantillons ([Figure III-4](#) et [Figure III-5](#)), deux pics bien résolus. Les premiers à  $\delta \approx 376 \text{ ppm}$  correspondent aux signaux de l'azote dans  $\text{NO}_3^-$  et les seconds à  $\delta \cong 21 \text{ ppm}$  aux signaux de l'azote dans  $\text{NH}_4^+$ . Ce résultat

sous-entend des environnements chimiques identiques en  $^{15}\text{N}$  et  $^{14}\text{N}$  (pour chaque ion) et corrobore le fait que les interactions de déplacement chimique ne soient influencées que par l'environnement électronique des noyaux (qui ne varie pas d'un isotope à un autre). Il n'a y pas à ce jour, d'effets mesurables d'une substitution isotopique sur la constante d'écran que subit un noyau<sup>3</sup>.



*Figure III-5 : Spectres RMN à simple impulsion de a)  $^{14}\text{N}$  et de b)  $^{15}\text{N}$  dans les mélanges  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$ . Sur chaque spectre, le pic à  $\delta \cong 376$  ppm correspond à l'azote dans  $\text{NO}_3^-$  et celui à  $\delta \cong 21$  ppm à l'azote dans  $\text{NH}_4^+$ . Les spectres ont été acquis à un champ  $B_0=9,4$  T, avec la même sonde 7 mm. Composition des mélanges : 344 mg de  $\text{TiO}_2\text{-325Mesh}$  + 230  $\mu\text{L}$  d'électrolyte.  $P_1=13,75$   $\mu\text{s}$  pour une puissance de 100 watt.*

Avant d'aborder les questions liées à la relaxation et sa conséquence sur les spectres, il convient de considérer les différents mécanismes susceptibles d'induire cette relaxation selon la nature des ions impliqués dans cette étude. En premier lieu, les  $^{14,15}\text{N}$  des ions  $\text{NH}_4^+$  peuvent faire de la relaxation dipolaire du fait de la liaison chimique qui les relie aux quatre atomes d'hydrogène. Dans le cas des ions  $\text{NO}_3^-$ , c'est la relaxation du type CSA qui prime (en l'absence de quadripolaire). Pour finir, dans le cas spécifique de  $^{14}\text{N}$ , il faut prendre en compte la relaxation quadripolaire, en plus du dipolaire ou du CSA, selon qu'il s'agit des ions  $\text{NH}_4^+$  ou des  $\text{NO}_3^-$ . Lorsque la relaxation quadripolaire existe, elle domine généralement les autres mécanismes de relaxation.<sup>4,5</sup> Tous ces mécanismes de relaxation étant dépendant de la dynamique des ions, ils sont susceptibles d'être exacerbés aux interfaces oxyde/solution aqueuse.

Si nous observons maintenant la forme des raies de référence (Figure III-4) et leurs caractéristiques (Tableau III-2-(a)), les valeurs des intégrales normalisées sont quasiment toutes à l'unité ( $\sim 1$ ). Cela traduit le fait qu'on détecte autant d'ion  $\text{NO}_3^-$  que d'ion  $\text{NH}_4^+$  dans les échantillons, quel que soit le noyau analysé. Ce résultat est attendu puisqu'on a affaire ici à des électrolytes équimolaires. Du point de vue de la relaxation, le  $^{14}\text{N}$  relaxe globalement plus vite que le  $^{15}\text{N}$  pour le même type d'ion. Les  $^{15}\text{NH}_4^+$  relaxent à une vitesse de  $0,026$   $\text{s}^{-1}$  contre  $0,72$

$s^{-1}$  pour les  $^{14}NH_4^+$ . Les  $^{15}NO_3^-$  relaxent quant à eux à la vitesse de  $0,0093 s^{-1}$  pendant que les  $^{14}NO_3^-$  relaxent à  $8,85 s^{-1}$ . Si le  $^{14}N$  et le  $^{15}N$  sont tous les deux sujets à la relaxation dipolaires dans  $NH_4^+$ , l'intensité de l'interaction dipolaire subit par  $^{14}N$  est approximativement deux fois plus faible que celle subit par  $^{15}N$  dans un même environnement  $\left(\left(\frac{\gamma_{^{15}N}}{\gamma_{^{14}N}}\right)^2 = \left(\frac{-2,71}{1,93}\right)^2 \approx 2\right)$ , si on ne tient pas compte de l'influence de leurs fréquences de Larmor respective ( $\omega_0(^{14}N) = 28,1 MHz$  et  $\omega_0(^{15}N) = 40,5 MHz$  à  $B_0 = 9,4 T$ ). La relaxation dipolaire ne peut donc pas justifier ce grand écart entre la vitesse de relaxation des  $^{14}NH_4^+$  et celle des  $^{15}NH_4^+$ . En ce qui concerne la relaxation par CSA des  $^{14,15}NO_3^-$ , son effet est censé être le même quel que soit le noyau, puisqu'elle n'est liée qu'à la distribution électronique autour du noyau (la substitution électronique n'influence pas la distribution électronique<sup>3</sup>). Dans ces deux cas de figure (relaxation de  $^{14,15}NO_3^-$  et  $^{14,15}NH_4^+$ ), la relaxation quadripolaire intrinsèque des  $^{14}N$  (EFG due au nuage électronique) reste donc le mécanisme prédominant qui justifie la relaxation plus rapide des  $^{14}NO_3^-$  et  $^{14}NH_4^+$  par rapport aux  $^{15}NO_3^-$  et  $^{15}NH_4^+$  respectivement. Pour chaque noyau, les largeurs à mi-hauteur (FWHM pour *full width at maximum height* en anglais) sont identiques pour l'anion et le cation avec une différence très peu significative (6 Hz) lorsqu'on passe d'un noyau à un autre.

*Tableau III-2 : Temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ), aires sous les pics (Intégrale) et largeur à mi-hauteur (FWHM en Hertz) dans les échantillons de référence et les mélanges*

(a)	Références			(b)	Mélanges		
	Intégrale	$T_1$ (s)	FWHM		Intégrale	$T_1$ (s)	FWHM
$^{15}NH_4^+$	1	39	21 Hz	$^{15}NH_4^+$	1	16	50 Hz
$^{15}NO_3^-$	1,04	108	21 Hz	$^{15}NO_3^-$	0,98	101	50 Hz
$^{14}NH_4^+$	0,999	1,39	15 Hz	$^{14}NH_4^+$	0,86	0,088	200 Hz
$^{14}NO_3^-$	1	0,113	15 Hz	$^{14}NO_3^-$	1	0,106	27 Hz

Si on s'intéresse maintenant aux spectres des mélanges (Figure III-5) et à leur caractéristiques (Tableau III-2-(b)), on remarque tout de suite des différences notables que l'on n'avait pas dans les échantillons de référence. Alors que la largeur des raies de  $^{15}N$  sont passées de 21 à 50 Hz avec un FWHM identique pour l'anion et le cation, on remarque un élargissement environ 13 fois plus important pour  $^{14}N$  dans  $NH_4^+$ , suivi d'une perte de 14% de son signal par rapport à  $^{14}N$  dans  $NO_3^-$ . Le FWHM de la raie de  $^{14}N$  dans  $NO_3^-$  est différente de celui dans  $NH_4^+$  et est quasiment deux fois plus large par rapport à la référence. Lorsqu'on analyse dans leur globalité



tous ces changements, on constate que  $^{14}\text{NH}_4^+$  a un comportement vis-à-vis de la surface, qui se distingue des autres ions. La première explication à laquelle on peut penser est que ces effets sont probablement dus à l'interaction quadripolaire que subissent le  $^{14}\text{N}$  des ions  $^{14}\text{NH}_4^+$ , du fait des fluctuations l'EFG au voisinage des particules électriquement chargées de  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$ . Cet EFG est en effet beaucoup plus élevé que celui induit dans la référence, par le nuage électronique intrinsèque environnant les noyaux. Si cette hypothèse explique bien l'absence d'effets significatives pour  $^{15}\text{NH}_4^+$  et  $^{15}\text{NO}_3^-$ , elle n'est pas suffisante pour justifier la réponse de  $^{14}\text{NO}_3^-$  qui théoriquement possède aussi un azote quadripolaire ( $^{14}\text{N}$ ). On pourrait aussi penser que le  $^{14}\text{N}$  des ions  $^{14}\text{NO}_3^-$  ne perd pas de signal parce que l'interaction quadripolaire auquel il est soumis est beaucoup plus faible que celui subit par  $^{14}\text{NH}_4^+$ .

L'analyse des temps de relaxation pour chacun de ces ions renforce nos hypothèses dans la mesure où la relaxation de  $^{14}\text{NH}_4^+$  devient environ 16 fois plus rapide dans le mélange (par rapport à sa valeur de référence). Pour les autres ions, on enregistre une baisse des temps de relaxation, qui restent toutefois du même ordre de grandeur que leurs valeurs dans la référence. La très faible variation des  $T_1$  de  $^{14,15}\text{NO}_3^-$  dans les mélanges comparés à leur référence ( $T_{1,ref} \approx 1,07 \times T_{1,mél}$ ) laisse penser à une relaxation induite par des phénomènes de diffusion dans un milieu plus contraint<sup>6-8</sup>. Quant aux ions  $^{15}\text{NH}_4^+$ , leur signal demeure le deuxième plus affecté ( $T_{1,ref} \approx 2,5 \times T_{1,mél}$ ). Il faut très probablement considérer au moins un mécanisme supplémentaire (en plus de la diffusion), pour justifier la relaxation des ions  $^{15}\text{NH}_4^+$ .

Pour que l'interprétation soit complète, nous pensons qu'il faut prendre en compte la charge de surface de  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$  en milieu aqueux. Tout porte à croire que les particules de  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$  acquièrent des charges de surface globalement négatives. Dans ces conditions, seules les cations des électrolytes ( $^{14}\text{NH}_4^+$ ,  $^{15}\text{NH}_4^+$ ) seraient à même de s'approcher de la surface de ces particules chargées. Les ions  $^{15}\text{NH}_4^+$  seraient en échange rapide entre les sites de surface et le liquide libre, de sorte que leur relaxation soit un peu plus affectée que ceux des  $^{14,15}\text{NO}_3^-$ . Aux interfaces, ces ions auraient en effet une vitesse de relaxation beaucoup plus rapide que celle dans la référence du fait de l'exacerbation de la relaxation dipolaire, suite à la réduction de leur mobilité. Dans le cas des ions  $^{14}\text{NH}_4^+$ , il faudrait considérer en plus la relaxation quadripolaire provoquée par l'EFG induit aux interfaces.

Une telle hypothèse ne serait pas aberrante puisqu'il a été montré au chapitre 1 de ce manuscrit, qu'une surface chargée est sélective des ions qui s'en approchent (principe de la double couche électrique). Du point de vue de la RMN, l'exacerbation de l'interaction quadripolaire aux

interfaces solide/liquide a aussi déjà fait objet de nombreuses d'études sur un certain nombre de matériaux<sup>5,8,9</sup>. Ces résultats, s'ils sont avérés, confirmeraient la capacité de la RMN en général et des noyaux quadripolaires en particulier à sonder les affinités ions-surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse dans le mélange  $\text{TiO}_2$ \_325mesh/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -1M.

### III.4.3. Confirmation des hypothèses avancées : mesure du potentiel zêta de $\text{TiO}_2$ \_325mesh

Pour statuer sur la charge de surface de l'oxyde dans les échantillons  $\text{TiO}_2$ \_325mesh/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -1M, nous avons mesuré le potentiel zêta du matériau. Bien que cette mesure (ainsi que celle du prochain chapitre) ait nécessité que la poudre de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh soit mise sous forme de suspension colloïdale (milieu dilué en ions et en solide), nous la considérerons comme une première approche acceptable pour traduire la réalité de l'état de surface dans nos systèmes (plus concentrés en solide et ions).

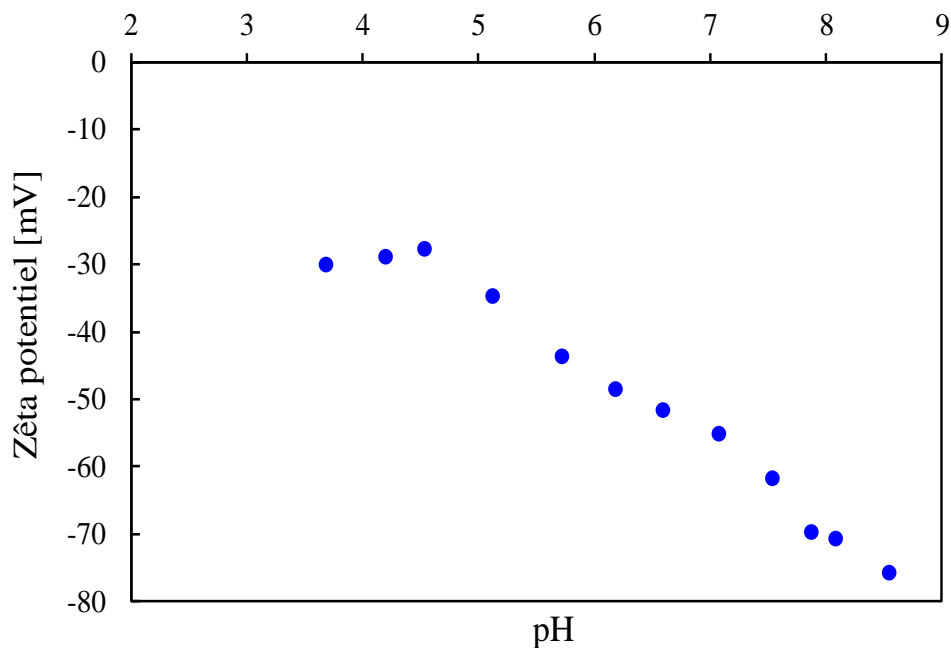


Figure III-6 : Courbe d'évolution du potentiel zêta de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh en fonction du pH. La suspension a été préparée avec 3,75% en masse d'oxyde dans de l'eau osmosée. Titrant acide =  $\text{HCl}$  1M, titrant basique =  $\text{NaOH}$  1M, pH (naturel)=6,81, électrolyte =  $\text{NaNO}_3$  à 0,01M

Le potentiel zêta a été mesuré sur une suspension colloïdale chargée à 3,75% en masse de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh (0,0375 g/L), avec du  $\text{HCl}$  et du  $\text{NaOH}$  à 1M comme titrant acide et basique. Les particules ont été mises en suspension dans une solution aqueuse de bromure de sodium ( $\text{NaBr}$ ) de concentration 0,01 mol/L.

La courbe d'évolution du potentielle zêta de TiO<sub>2</sub>\_325mesh est négative et décroissante sur toute la gamme de pH analysée (Figure III-6). Elle vient en appui aux hypothèses émises plus haut et confirme le fait que le matériau soit négativement chargé et par conséquent, adsorbe sélectivement les ions positifs du milieu (répulsion anion-surface). Ce résultat atteste que la relaxation dipolaire est exacerbée aux interfaces pour <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et coexiste avec la relaxation quadripolaire pour <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Dans ce dernier cas, le dipolaire est négligeable devant le quadripolaire ce qui justifie les différences d'effets observées (vitesse de relaxation, FWHM) pour ces deux ions (<sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Même si l'interaction dipolaire peut être utilisée comme sonde de surface, on montre à travers ce résultat que les effets de l'interaction quadripolaire sont beaucoup plus discriminants, ce qui justifie qu'il soit privilégié dans cette thèse.

À travers l'étude des mélanges TiO<sub>2</sub>\_325mesh/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-1M, nous avons mis en évidence d'une part la capacité de la RMN à renseigner sur la charge de surface des matériaux dans les mélanges oxyde/solution aqueuse, et d'autre part la pertinence d'utiliser l'isotope quadripolaire de l'azote (<sup>14</sup>N) comme sonde de surface. Deux voies principales d'exploration se sont ouvertes à nous notamment celle qui consiste à analyser la forme des raies (intensité et FWHM) et celle par le biais des mesures de temps de relaxation longitudinale T<sub>1</sub>.

Dans la suite de ce chapitre, nous investiguerons des protocoles expérimentaux qui, par l'intermédiaire de l'une et l'autre de ces voies, nous permettraient d'accéder potentiellement aux paramètres physicochimiques (fraction de cation adsorbée, relaxivité de surface, pK<sub>a</sub>, PCN, ...) des matériaux étudiés. Nous travaillerons aussi avec des électrolytes autres que NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-1M, du fait d'un certain nombre de limitation auxquelles il est sujet. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-1M présente naturellement des propriétés acido-basiques susceptibles de biaiser les interprétations si on n'en tient pas compte. De plus, même si on en tenait compte, un suivi de la variation des effets observés en fonction du pH nous contraindrait à travailler avec de l'ammoniac (toxique) comme titrant basique (si on ne veut pas rajouter d'autres types d'ions dans le milieu). Pour n'en citer qu'un dernier, on a une limitation technique au niveau même de la sonde utilisée pour ces expériences puisqu'elle ne nous permettrait pas d'appliquer les protocoles que nous présenterons par la suite.

### **III.5. Analyse « indirecte » des variations du temps de relaxation transversal (T<sub>2</sub>) à travers à travers l'intensité du signal mesuré**

Comme on l'a dit en introduction, nous ne mesurons pas des temps de relaxation transversale dans cette étude. Nous suivons indirectement son évolution par le biais de la forme de raie. Pour

rappel, la largeur à mi-hauteur d'une raie RMN est inversement proportionnelle à  $T_2^*$ . Dans ce paragraphe, nous proposons deux stratégies pour tenter d'atteindre les objectifs fixés. La première consiste à faire des analyses par imagerie 1D et la deuxième à faire de la spectroscopie quantitative à simple impulsion. Les expériences ont été réalisées pour commencer, avec une solution de bromure de sodium à 1 mol/L (NaBr-1M) comme électrolyte (imagerie et spectroscopie) puis étendues à d'autres types d'électrolytes (LiBr-1M, RbBr-1M, CsBr-1M) dans le cas de la spectroscopie.

### III.5.1. Imagerie à une dimension (1D) par RMN

#### III.5.1.a. Mise en place du protocole expérimental

Les expériences d'imagerie ont été effectuées sur dans échantillons contenus dans des tubes en quartz de 10 mm de diamètre. L'emploi des tubes en quartz nous a permis d'éviter la pollution du signal en  $^{23}\text{Na}$  de nos échantillons, par celui du  $^{23}\text{Na}$  contenu dans les tubes classiques en borosilicate de sodium. Pour chaque noyau étudié ( $^{23}\text{Na}$  ou  $^{81}\text{Br}$ ), nous avons fait deux différentes expériences ; l'une sur un tube d'électrolyte constituant la référence et l'autre un tube de mélange  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{NaBr-1M}$  pour voir l'apport de l'ajout de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  dans le milieu. Pour le mélange, des précautions ont été prises pour avoir du surnageant (au moins 2 mm) au-dessus de la poudre. Le tube a été ensuite passé à la centrifugeuse (EBA 270 centrifuge Hettich, Allemagne) pendant 6 min à une vitesse de 4000 tours par minute (rpm) de sorte à tasser la poudre et d'avoir une frontière la plus plane possible entre la zone de liquide libre (surnageant) et la zone considérée comme le mélange ( $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  imbibé d'électrolyte) (Figure III-7).

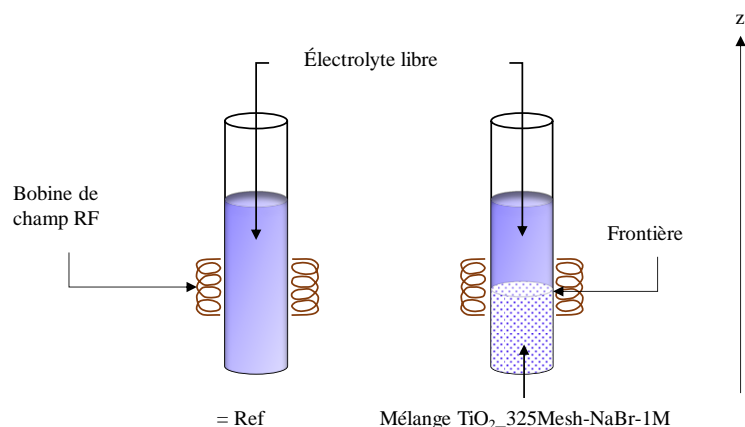


Figure III-7 : représentation schématique des échantillons utilisés pour les expériences d'imagerie à une dimension. À gauche : tube d'électrolyte (référence), à droite (tube d'électrolyte +  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ )

L'idée derrière ce protocole était d'appliquer un gradient de champ magnétique dans la direction verticale du tube (direction z) afin d'avoir des profils caractéristiques de la concentration des ions dans le milieu.

À côté de la RMN du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{81}\text{Br}$ , nous avons fait de la RMN du  $^1\text{H}$  pour des raisons que nous évoquerons plus tard.

### III.5.1.b. Méthode de lecture des profils

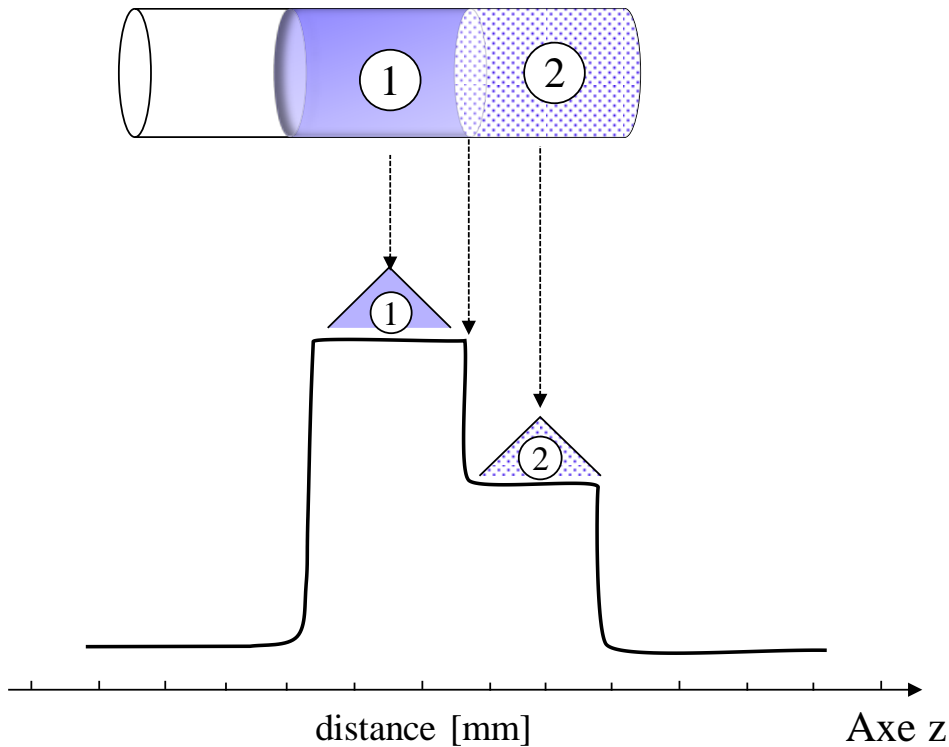
Si nous considérons le tube de mélange dans le protocole ci-dessus, il est subdivisé en deux de deux régions adjacentes (1 et 2), indépendamment homogènes (Figure III-8). Dans chacune de ces régions, on s'attend à avoir un profil constant avec une chute de signal à la frontière. Une telle chute traduirait la baisse de signal lorsqu'on passe de la zone de liquide libre à celle du mélange. En effet dans la zone de mélange (1), une partie du volume serait désormais occupé par la poudre. De plus, étant donné que le NaBr-1M est un électrolyte équimolaire, on est supposé détecter un signal relatif identique pour  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans la zone de mélange.

Pour comparer le signal détecté dans le liquide libre à celui du mélange, nous avons calculé une intensité relative de signal (%I) de signal en rapportant le profil du tube de mélange à celui du tube de liquide comme suit :

$$\%I = \frac{\textit{intensité de signal dans le mélange}}{\textit{intensité de signal dans la référence}} = \frac{I_{mel}}{I_{ref}} \quad (\text{III-5})$$

Nous avons ensuite calculé un ratio ( $R_{ion}$ ) en comparant l'intensité relative du  $^{23}\text{Na}$  à celui de  $^{81}\text{Br}$  :

$$R_{ion} = \frac{\%I_{Na}}{\%I_{Br}} \quad (\text{III-6})$$



*Figure III-8 : Schéma du profil d'un tube de mélange  $TiO_2$ \_325mesh/NaBr-1M. Les notations 1 et 2 font la correspondance respective entre les zones de liquide et de liquide dans le mélange et leur localisation sur le profil.*

Dans la pratique, ces opérations ont été effectuées grâce à un programme écrit dans le logiciel Matlab et appliqué à tous les points de nos profils.

### III.5.1.c. Comparaison des profils des mélanges à ceux des échantillons de référence, accès à la différence de concentrations en ions pour le $^{23}Na$

Les profils expérimentaux mesurés pour  $^1H$ ,  $^{23}Na$  et  $^{81}Br$  (Figure III-9) ont une allure similaire à celle décrite par la Figure III-8. Les profils des échantillons de référence sont quasiment constants comme attendu, avec une diminution brutale du signal de part et d'autre qui correspond aux régions du tube en dehors de la zone de détection de la bobine RF.

Pour chaque noyau, les profils dans les zones de liquide libre coïncident avec ceux des références. Cela confirme le fait que les noyaux dans le surnageant (liquide libre dans le tube de mélange) ont le même comportement que ceux dans la référence. Ce surnageant est donc en réalité, une référence interne à laquelle nous comparerons les intensités des noyaux dans la zone de mélange. Les frontières indiquent bien une chute de l'intensité des profils qui marque le

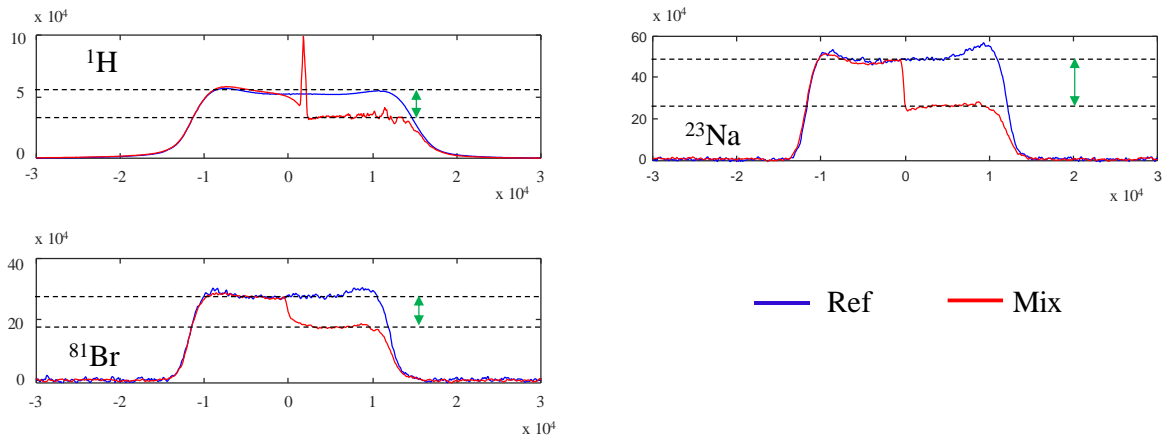


Figure III-9 : Superposition des profils des échantillons de référence (en bleu) et les mélanges (en rouge) pour le  $^1\text{H}$ , le  $^{23}\text{Na}$  et le  $^{81}\text{Br}$

passage de la zone de surnageant à la zone de mélange. Dans le cas particulier du  $^1\text{H}$ , on remarque à la frontière, un signal d'intensité beaucoup plus élevée que dans les zones adjacentes. Cette irrégularité est un artefact correspondant à l'expression d'un gradient de champ magnétique à l'interface du fait des susceptibilités magnétiques différentes entre le surnageant et le mélange solide/liquide. Du fait que le rapport gyromagnétique est environ 4 fois plus élevé pour  $^1\text{H}$  que pour  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$ , l'artefact de susceptibilité est plus marqué dans le profil de  $^1\text{H}$ .

Lorsqu'on normalise et compare les profils obtenus pour ces trois noyaux (Figure III-10-(a)) à l'aide de l'équation (III-5), on constate une coïncidence presque parfaite des intensités dans la zone de liquide libre. Dans le mélange, seules les profils de  $^1\text{H}$  et  $^{81}\text{Br}$  semblent se recouvrir avec une perte d'environ 36% de leur intensité par rapport la référence. Ce résultat est un indicateur de la porosité dans la zone de mélange, qui s'élève à 64% du volume total du milieu poreux (le liquide n'occupe plus que 64% du volume dans la zone de mélange). Cette porosité sera utilisée plus loin, pour des calculs, sur des échantillons préparés dans les mêmes conditions de centrifugation et avec le même matériau. Le profil de  $^{23}\text{Na}$  présente une intensité légèrement plus basse que celle de  $^1\text{H}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans cette zone ; tout porte à croire qu'on y détecte moins de signal pour le  $^{23}\text{Na}$  que pour le  $^{81}\text{Br}$ . Cette équivoque peut être levée en calculant les ratios  $R_{\text{ion}}$  des intensités de ces deux ions, comme prévu par l'équation (III-6). On obtient alors la Figure III-10-(b) qui met en évidence une perte (supplémentaire) d'environ 10 à 25% du signal du  $\text{Na}^+$  dans la zone de mélange par rapport à  $\text{Br}^-$ . Le comportement de  $^{81}\text{Br}$  (détection de la totalité du signal) s'apparente à celui de  $^{14}\text{NO}_3^-$  étudié plus haut.

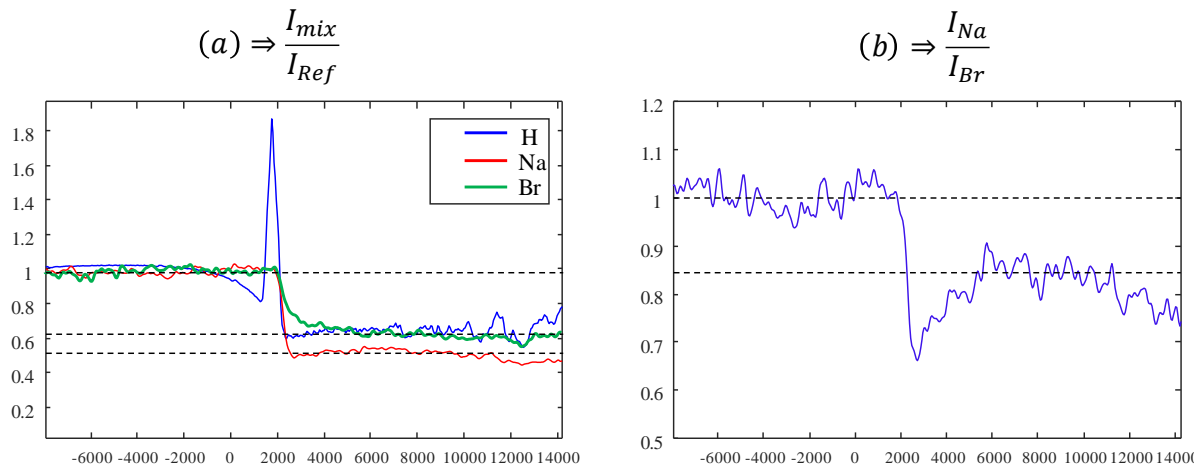


Figure III-10 : a) normalisation et comparaison des profils de  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans le mélange b) évolution du ration sodium sur brome en fonction de la zone considérée dans le tube de mélange

C'est une confirmation supplémentaire du signe de la charge électrique négative de la surface des particules de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ , d'autant plus que  $^{81}\text{Br}$  a un moment quadripolaire plus élevé que celui de  $^{23}\text{Na}$ . S'il s'approchait de la surface, il enregistrerait une perte de signal beaucoup plus importante.

#### III.5.1.d. Avantages et limitations de l'imagerie 1D

Les conclusions de cette étude en imagerie 1D rejoignent celle tirées pour le système contenant du  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aqueux comme électrolyte. Des deux ions quadripolaires ( $^{23}\text{Na}^+$  et  $^{81}\text{Br}^-$ ) présents dans le milieu, seul le signal du cation  $^{23}\text{Na}^+$  est encore affecté par la présence de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ . Comme dans le cas des ions  $\text{NH}_4^+$ , les ions  $\text{Na}^+$  sont préférentiellement attirés à la surface des particules du fait de leur charge de surface négative. La manifestation de l'interaction quadripolaire entre les  $^{23}\text{Na}^+$  adsorbés et l'EFG induit à l'interface résulte en une relaxation  $T_2$  beaucoup plus rapide de ces derniers. La perte de signal observée sur le profil de  $^{23}\text{Na}$  pourrait être perçue comme le témoin de cette relaxation et surtout comme la signature d'une relaxation suffisamment rapide de sorte qu'une partie du signal devienne inaccessible (non mesurable). Ceci n'est qu'une hypothèse ; l'une des façons les plus simples pour la vérifier



consiste à analyser la forme de raie obtenue par spectroscopie à simple impulsion sur un tel système. Nous aborderons cette question dans un paragraphe dédié.

L'imagerie 1D offre pour finir, l'avantage d'accéder à la porosité globale du mélange à travers l'acquisition du signal de  $^1\text{H}$ . C'est un élément essentiel dont on servira dans les études à venir.

Au regard de ce qui précède, l'imagerie 1D se révèle comme un outil permettant d'évaluer la perte (relative) de signal due à l'adsorption des ions en surface de particules de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh électriquement chargées. Bien qu'étant de grand intérêt, cette information n'est malheureusement pas suffisante pour confirmer d'une part l'hypothèse ci-dessus émise et d'autre part de décrire totalement le système (perte absolue, densité de site actif en surface, densité d'ions adsorbées par unité de surface...). De plus, en se limitant aux études impliquant  $\text{NaBr}$  et de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aqueux, il est difficile de savoir si cette baisse d'intensité est systématiquement avérée pour tout type d'ions quadripolaires. À travers les études en spectroscopie quantitative à simple impulsion (paragraphe suivant), nous nous rendrons compte que ce n'est pas toujours le cas. Tout dépend de la force de l'interaction, qui conditionne la valeur du  $T_2$ . Pour terminer, l'emploi du présent protocole nous restreint tout de même en terme de marge de manœuvre. Il serait par exemple difficile dans une telle configuration, de moduler les paramètres tels que la concentration en solide qui sont quand même très importants dans les études d'adsorption ou encore d'estimer les valeurs des temps de relaxation dont on perçoit les effets. Pour tenter de remédier à ces limitations, nous proposons un second protocole basé sur des expériences de spectroscopie à simple impulsion.

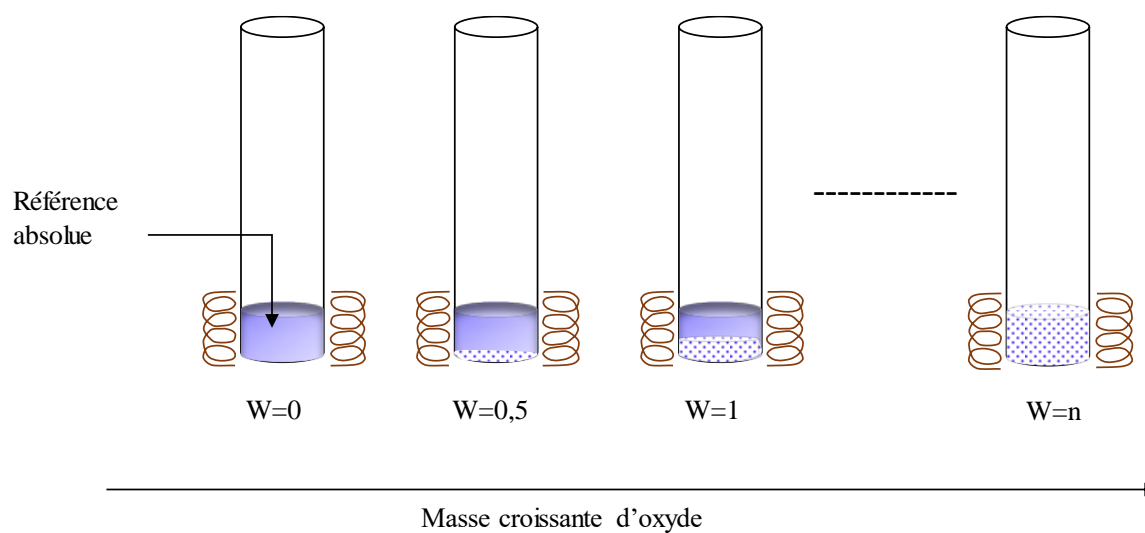
### III.5.2. Spectroscopie quantitative à simple impulsion

#### III.5.2.a. Protocole expérimental

Pour faire de la spectroscopie quantitative à simple impulsion, nous sommes partis d'un tube de 10 mm de diamètre contenant 30  $\mu\text{L}$  d'électrolyte, que nous avons saturé progressivement en rajoutant de la poudre de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh. Pour chaque niveau de saturation, la concentration en solide était caractérisée par le paramètre  $W$  (en g de solide/mL d'électrolyte). Des spectres 1D ont ensuite été acquis pour les  $W$  successifs puis comparés à celui de l'échantillon de référence obtenu à  $W=0$  (Figure III-11) en calculant les ratio suivants :

$$\frac{A_{mix}}{A_0} = \frac{\text{Aire sous le pic à } W \neq 0}{\text{Aire sous le pic à } W = 0} \quad (\text{III-7})$$

Le choix d'un volume de 30  $\mu\text{L}$  d'électrolyte était motivé par le souci d'avoir une référence interne et absolue afin de quantifier avec exactitude la proportion inaccessible du signal des ions adsorbés. Une si faible quantité garantissait en effet le fait que tout l'échantillon soit dans la partie homogène du champ magnétique (voir [Figure III-11](#)) et que le signal obtenu soit celui de tous les noyaux présents dans le milieu. Les séries d'échantillons analysés avaient des teneurs en oxyde variant de 0,5 à environ 4 g/L soit des pourcentages massiques de 33 à 80% en solide.



*Figure III-11: Schéma du protocole expérimental pour la préparation de échantillons de spectroscopie à simple impulsion. On rajoute progressivement du  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$  dans un tube contenant 30  $\mu\text{L}$  jusqu'à saturation du milieu en poudre. Chaque étape de saturation est caractérisée par le ratio  $W$  qui représente le ratio masse de solide sur volume de liquide en  $\text{mg}/\text{cm}^3$ . Un spectre 1D est acquis à chaque valeur de  $W$  puis comparé à celui de la référence ( $W=0$ )*

Pour commencer, ce protocole a été déployé pour étudier les interactions ions-particules dans le mélange  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}/\text{NaBr-1M}$  comme précédemment. Il a été ensuite étendu à des électrolytes contenant  $\text{LiBr}$ ,  $\text{RbBr}$  ou  $\text{CsBr}$  aqueux afin d'investiguer l'influence de la nature des cations sur les effets observés.

### III.5.2.b. Évolution du signal en fonction de la concentration en solide du milieu : analyse des formes de raies de $^{23}\text{Na}$ , $^7\text{Li}$ , $^{87}\text{Rb}$ , $^{133}\text{Cs}$ et $^{81}\text{Br}$

L'analyse la plus simpliste qu'on peut faire sur ce type de système consiste à observer l'évolution de la forme des raies en fonction de  $W$ . Sur les spectres de  $^{23}\text{Na}$  ([Figure III-12-\(a\)](#)) par exemple, on observe tout d'abord des formes de raies plus ou moins symétriques qui sont dues principalement aux artefacts de susceptibilités magnétiques liquide/solide déjà décrits

précédemment. On distingue également une composante large (en jaune) qui semble croître progressivement avec la teneur en solide.

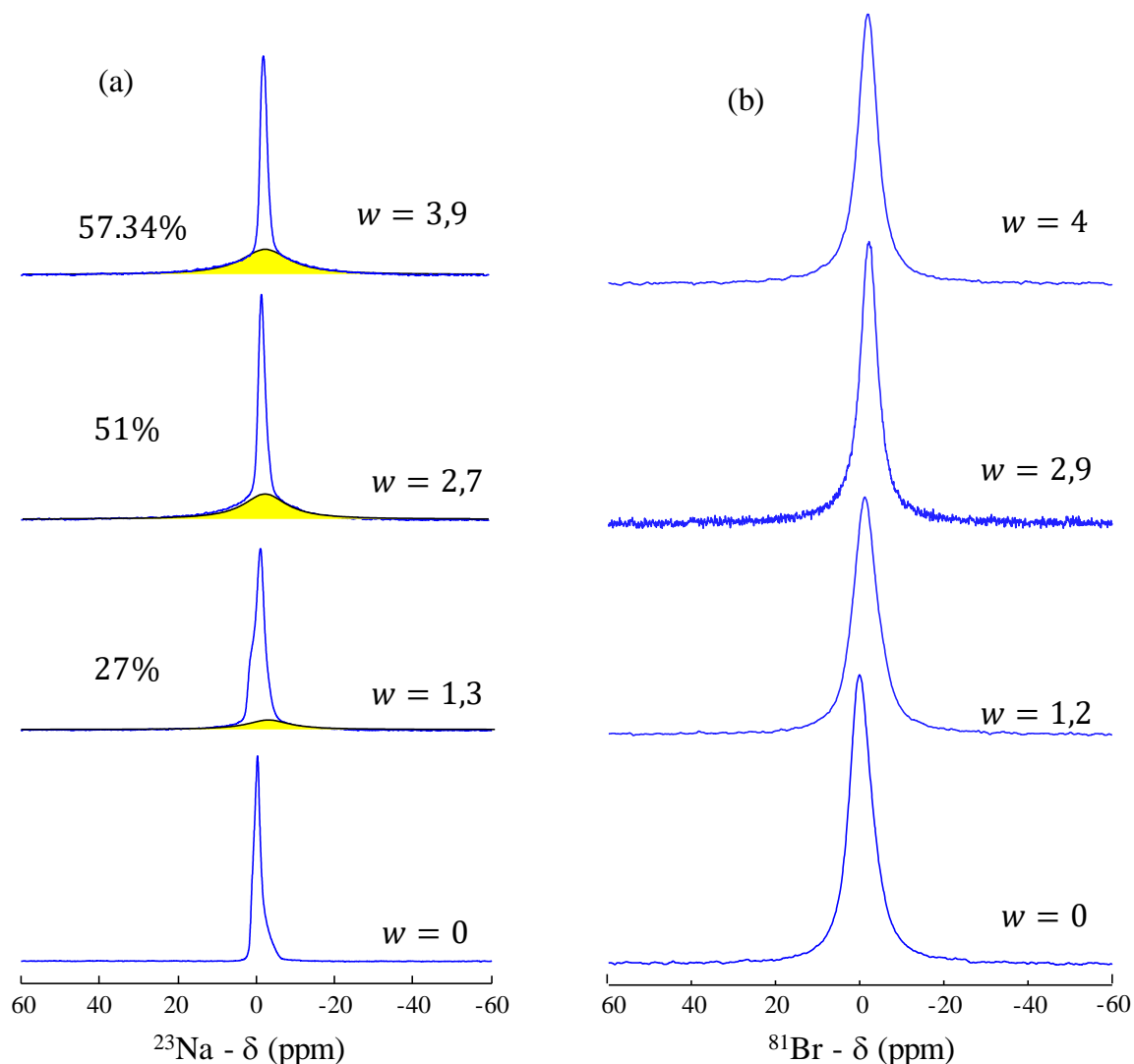


Figure III-12: évolution du signal de a)  $^{23}\text{Na}$  et de b)  $^{81}\text{Br}$  en fonction de la concentration en solide  $W$  du milieu.

Dans le cas de  $^{81}\text{Br}$ , les spectres ne présentent pas de changements apparents (Figure III-12-(b)). Les artefacts de susceptibilité magnétique sont en effet dominés par le  $T_2$  intrinsèque pour ce noyau (élargissement dû au  $T_2$  beaucoup plus important de sorte à masquer les effets de susceptibilité magnétique). Si nous jetons un regard aux spectres de  $^7\text{Li}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{133}\text{Cs}$  en fonction de  $W$  (Figure III-13), ils présentent aussi des artefacts de susceptibilité magnétique identiques à ceux observés pour  $^{23}\text{Na}$  (distorsion des spectres). Alors qu'on ne détecte pas de composantes larges aux spectres de  $^7\text{Li}$  et  $^{133}\text{Cs}$ , les spectres de  $^{87}\text{Rb}$  paraissent très élargis avec une chute drastique de l'intensité du signal, qui s'accroît avec la teneur en solide. Ici, nous ne présentons pas les spectres de  $^{81}\text{Br}$  dans chaque cas de figure pour éviter l'encombrement de la figure (la répulsion anion-surface a déjà été démontrée pour ce matériau).

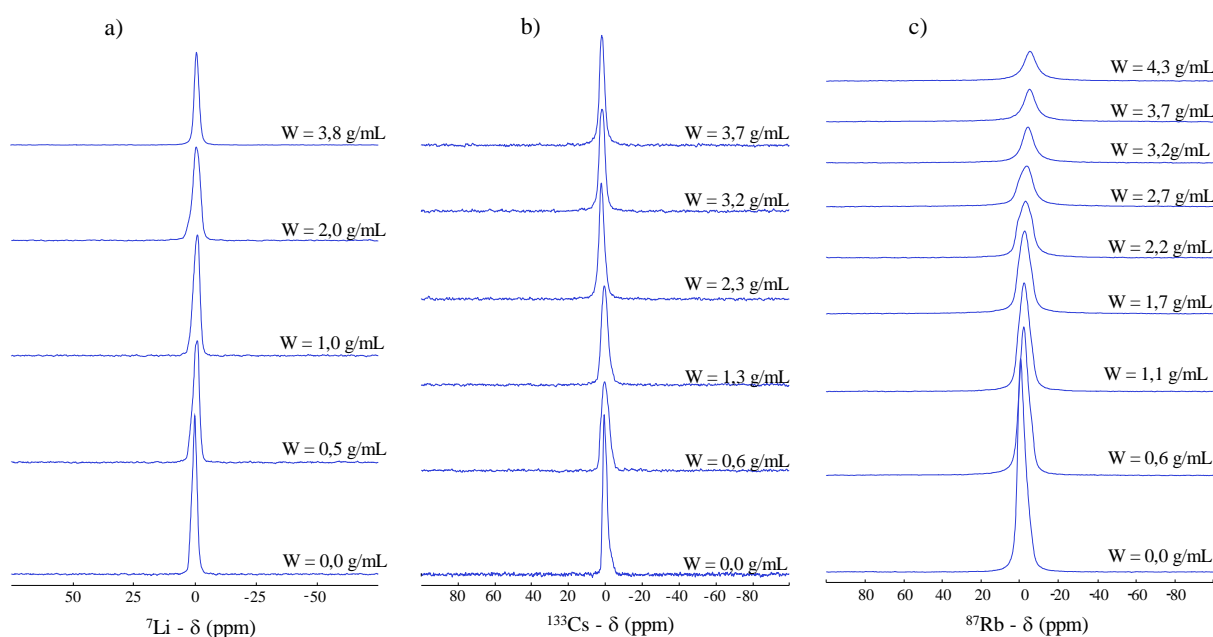


Figure III-13 : évolution du signal de a)  ${}^7\text{Li}$ , b)  ${}^{133}\text{Cs}$  et c)  ${}^{87}\text{Rb}$  en fonction de la concentration en solide  $W$  du milieu.

Ces spectres ne peuvent être traités par déconvolution, du fait des artefacts de susceptibilité magnétique. Si on regarde déjà les spectres des références ( $W = 0 \text{ g/mL}$ ) dans chaque série par exemple, on se rend compte aisément qu'il serait difficile de modéliser ce type de spectre avec une seule composante bien qu'on soit en l'absence de solide dans le milieu. De ce fait, nous avons procédé par intégration des signaux (Figure III-14), pour tenter de mettre en évidence l'influence des  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  sur l'intensité des spectres, pour chaque noyau. Pour rappel, nous avons montré dans l'étude de  ${}^{14,15}\text{N}$  que l'interaction quadripolaire d'interfaces pouvait entraîner une perte de signal des noyaux qui l'expérimentaient. Pour chaque électrolyte, nous avons intégré les signaux des anions ( $\text{Br}^-$ ) et des cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), que nous avons reportés sur des courbes en fonction des valeurs de  $W$ . Sur chaque intégral, nous avons considéré une erreur expérimentale de 5% pour toutes les séries de données.

Dans les quatre systèmes étudiés, le signal du  ${}^{81}\text{Br}$  apparaît très peu affecté par la présence de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  dans le milieu puisque sa courbe stagne toujours autour de 1 quel que soit la nature du cation impliqué. Il s'agit ici d'un résultat attendu, qui traduit le fait qu'on détecte autant d'ions  $\text{Br}^-$  dans les mélanges que dans la référence et confirme la répulsion anion-surface

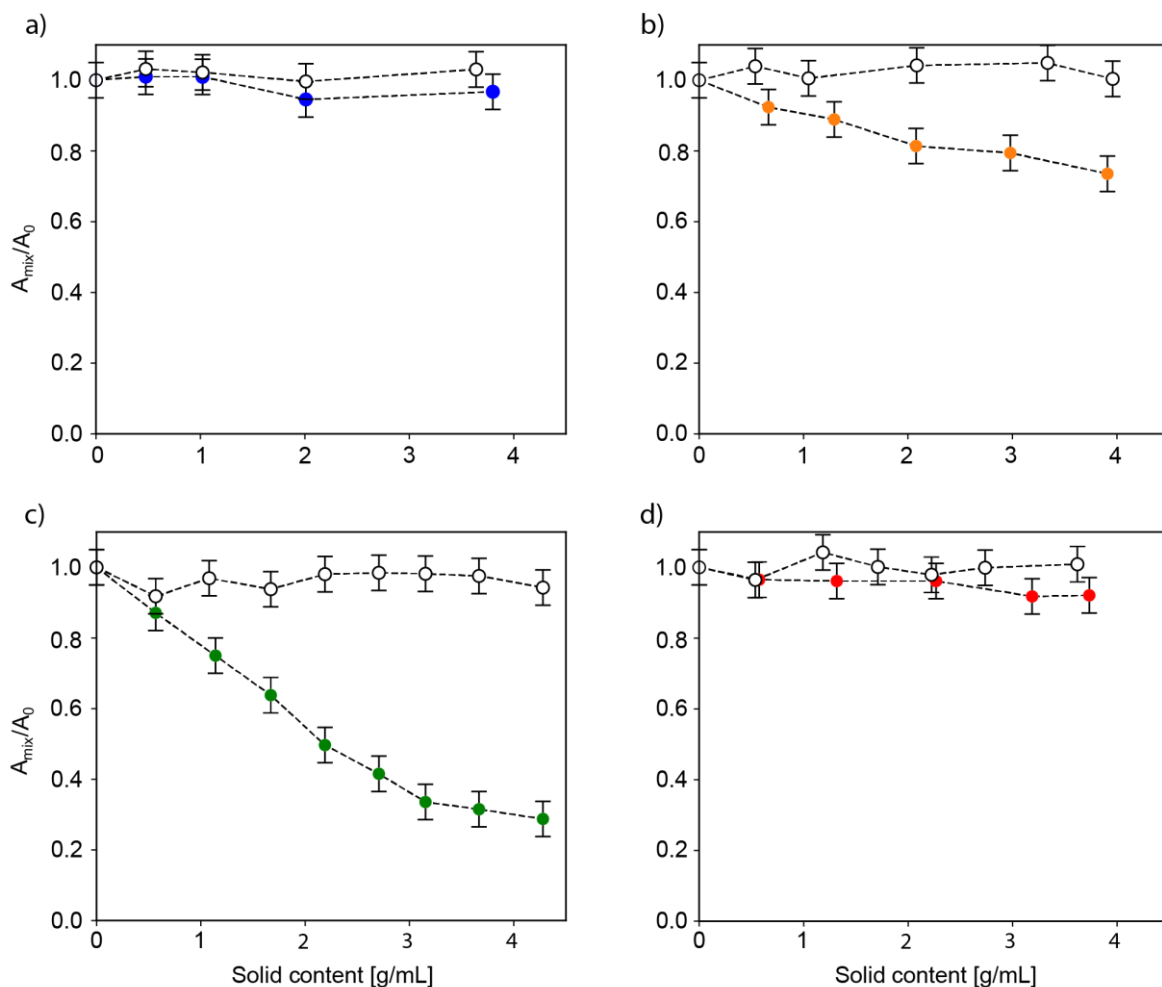


Figure III-14 : évolution des signaux dans les systèmes contenant a) LiBr-IM avec  $^7\text{Li}$  en bleu, b) NaBr-IM avec  $^{23}\text{Na}$  en orange, c) RbBr-IM avec  $^{87}\text{Rb}$  en vert et d) CsBr-IM avec  $^{133}\text{Cs}$  en rouge. Sur toutes ces figures, les signaux de  $^{81}\text{Br}$  sont représentés en noir.

défendue jusqu'à maintenant. Pour les cations, on constate une décroissance générale des signaux avec une hiérarchisation selon la nature des ions. Pour une même valeur de W, les signaux de  $\text{Rb}^+$  sont les plus affectés, suivi de ceux de  $\text{Na}^+$ , de  $\text{Cs}^+$  et de  $\text{Li}^+$ . Si on tient compte de l'erreur expérimentale de 5%, les pertes de signal  $^7\text{Li}$  et  $^{133}\text{Cs}$  peuvent être facilement remises en question. Autant celles-ci peuvent être plus prononcées en considérant les limites inférieures des barres d'erreur, autant elles peuvent s'amoinrir jusqu'à conduire à une situation semblable à celle de  $\text{Br}^-$ , pour les bornes supérieures.

### III.5.2.c. Phénomènes sous-jacents des effets observés au cours de l'évolution des aires de $^{23}\text{Na}$ , $^7\text{Li}$ , $^{87}\text{Rb}$ , $^{133}\text{Cs}$

Pour discuter les résultats relatifs à l'évolution de la forme de raies et de l'aire sous les pics en fonction de W, nous proposons de séparer ces cations en deux catégories. La première catégorie comprend le  $^7\text{Li}$  et le  $^{133}\text{Cs}$  pour lesquels il semble ne pas avoir (ou peu) de perte de signal et la

seconde comprend le  $^{23}\text{Na}$  et le  $^{87}\text{Rb}$  pour lesquelles la perte de signal est indiscutable. Il faut ensuite s'intéresser aux propriétés intrinsèques (cinétique d'échange, mécanisme de relaxation, temps de corrélation...) de chacun de ces noyaux pour tenter d'expliquer l'origine de la perte ou de l'absence de perte de signal dans l'un ou l'autre des cas de figures.

- Cas de  $^7\text{Li}$  et  $^{133}\text{Cs}$

L'absence d'effets notables sur les aires des pics de  $^7\text{Li}$  et  $^{133}\text{Cs}$  en fonction de  $W$  ainsi que les caractéristiques relatives à la forme des raies décrites ci-dessus, suggèrent que l'interaction quadripolaire induite par ces ions (qui ont les plus faibles  $eQ$  de la série) en présence de l'EFG aux interfaces oxyde/solution aqueuse est faible. Celle-ci semble de plus, être compensée (moyennée) par les mouvements rapides (réorientation, échange) auxquels sont sujets les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , de sorte que ses effets (élargissement du signal, relaxation  $T_2$  multiexponentielle...) soient quasi-imperceptibles sur les spectres. Pour ces noyaux et dans la configuration de notre étude, nous pensons que la largeur des raies est dominée par les phénomènes d'échange rapide entre sites et non par la relaxation quadripolaire.

- Cas de  $^{23}\text{Na}$  et  $^{87}\text{Rb}$

Pour le  $^{23}\text{Na}$  et  $^{87}\text{Rb}$ , l'apparition de la contribution large sur les spectres est interprétée dans la littérature<sup>10,11</sup> comme étant la preuve des phénomènes d'échange rapide entre les ions adsorbés et ceux libres et/ou de l'interaction quadripolaire accentuée aux interfaces par le mouvement anisotrope des ions adsorbés (fluctuation du gradient de champ électrique et donc de l'interaction quadripolaire ressentie).

Concernant l'origine de la perte de signal, elle est imputée au mécanisme de relaxation de ces ions en dehors du régime de rétrécissement extrême ( $\tau_c \omega_0 \gg 1$ ). Dans ce régime de mouvements lents, ces noyaux de spin  $I=3/2$  font une relaxation transversale bi-exponentielle. La fraction de l'aimantation relaxant rapidement qui représente théoriquement 60% de l'aimantation totale des ions adsorbés, relaxent très rapidement et devient indétectable (perte de signal). Quant à la partie relaxant plus lentement, elle représente 40% de cette aimantation totale (pour les ions voisins de la surface et qui seront adsorbés durant la mesure) et induisent une relaxation plus lente conduisant à ce signal élargi qu'on enregistre sur les spectres. Pour chaque valeur de  $W$ , le signal qu'on mesure (reporté sur les courbes de la [Figure III-14](#)) représente donc les 40% d'aimantation due à la composante lente de l'aimantation des ions adsorbés, auquel il faut ajouter la contribution provenant de l'électrolyte libre (lorsque tous les

ions ne sont pas adsorbés ; cas des  $\text{Na}^+$  à tous les  $W$ ). Lorsque tous les ions de l'électrolyte accèdent à la surface, on s'attend à ce que la courbe d'évolution du signal se stabilise autour d'un ratio  $\frac{A_{\text{mix}}}{A_0}$  de 0,4.

À saturation totale du milieu en solide ( $W \approx 4 \text{ g/L}$ ), le signal du sodium atteint un ratio de 0,73 alors que celui du rubidium stagne à environ 0,29. Dans le cas du  $^{23}\text{Na}$ , on peut dire en se référant aux arguments ci-dessus, que tous les ions de  $\text{Na}^+$  n'accèdent jamais à la surface sur toute la gamme de  $W$  étudiée. Pour le  $^{87}\text{Rb}$ , le ratio  $\frac{A_{\text{mix}}}{A_0} = 0,29$  à  $W = 4,3 \text{ g/mL}$  est beaucoup plus faible que la valeur 0,4 attendue lorsque tous les ions accèdent à la surface. Ce décalage entre la valeur attendue et la valeur mesurée n'est pas inhabituel pour ce noyau. Il a déjà été observé dans un certain nombre d'études<sup>12,13</sup> et est attribué à la relaxation sous impulsion d'une partie de l'aimantation de la transition centrale ( $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ ) et à la perte de signal pendant le temps mort (DE) entre l'impulsion et la détection du signal.

#### III.5.2.d. Détermination des fractions d'ions adsorbés : essai de quantification

Pour comprendre les règles qui régissent l'affinité ions-surface dans les systèmes que nous étudions, nous proposons dans ce paragraphe de faire de la quantification à partir des données de spectroscopie présentées ci-dessus. À travers une méthode de calcul simple nous essayons d'accéder pour chaque ions, à la fraction d'ions adsorbés et à la densité ( $\sigma$ ) d'ions adsorbés par unité de surface en fonction de  $W$ . Ces grandeurs seront pour nous les marqueurs de l'affinité ions-surface aux interfaces. Cet essai de quantification concerne uniquement les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$  pour lesquels la perte de signal est avérée et ne peut être confondue avec l'erreur expérimentale.

En nous servant des lois liées à la relaxation quadripolaire que subissent ces noyaux aux interfaces oxyde/solution aqueuse, nous avons exprimé la fraction totale d'ions adsorbés à partir des équations suivantes :

$$Aire_{\text{mesurée}}(W \neq 0) = 0,4 \times Aire_{\text{total adsor}} + Aire_{\text{liquide libre}} \quad (\text{III-8})$$

$$Aire_{\text{inaccessible}} = Aire_{\text{mesurée}}(W = 0) - Aire_{\text{mesurée}}(W \neq 0) = 0,6 \times Aire_{\text{total adsor}} \quad (\text{III-9})$$

$$Aire_{\text{total adsor}} = \frac{Aire_{\text{mesurée}}(W=0) - Aire_{\text{mesurée}}(W \neq 0)}{0,6} \quad (\text{III-10})$$

$$\frac{Aire_{\text{total adsor}}}{Aire_{\text{mesurée}}(W = 0)} = \text{fraction d'ions adsorbés} \quad (\text{III-11})$$

Connaissant le nombre total d'ions présent dans 30  $\mu\text{L}$  d'électrolyte à 1 mol/L, la fraction d'ions adsorbés a été convertie en nombre d'ions adsorbés. Nous avons obtenu la densité d'ions adsorbés par unité de surface ( $\sigma$ ) en divisant ce nombre d'ions par la surface équivalent à la masse de  $\text{TiO}_2$ \_ 325mesh rajoutée dans le milieu, au  $W$  considéré.

Au sens strict du terme, il s'agit surtout d'estimer de façon quantitative la proportion d'ions ayant visités la surface pendant le temps caractéristique de la mesure qui est le temps  $T_2$ . Ces grandeurs incluent donc la possibilité pour les ions d'aller et venir à la surface (échange entre sites négatifs de surface et l'électrolyte libre) ; il ne s'agit pas de valeurs absolues.

Pour prendre en compte la relaxation sous impulsion d'une partie du signal de la transition centrale pour l'ion  $\text{Rb}^+$ , les équations (III-8) à (III-11) ont été corrigées en y insérant le facteur d'efficacité d'inversion  $A$ , obtenus lors des mesures de temps de relaxation longitudinale  $T_1$  par inversion – récupération sur ces systèmes à  $W$  variables. Cela a conduit aux équations ci-dessous :

$$Aire_{inaccessible} = Aire_{\pm\frac{3}{2}\leftrightarrow\frac{1}{2}} + y \times Aire_{-\frac{1}{2}\leftrightarrow+\frac{1}{2}} \quad (\text{III-12})$$

$$Aire_{inaccessible} = 0,6 \times Aire_{total\ adsor} + y \times 0,4 \times Aire_{total\ adsor} \quad (\text{III-13})$$

$$Aire_{inaccessible} = 0,6 \times Aire_{total\ adsor} + (1 - \sqrt{A}) \times 0,4 \times Aire_{total\ adsor} \quad (\text{III-14})$$

$$Aire_{totale\ adsor} = \frac{Aire_{inaccessible}}{0,6 + (1 - \sqrt{A}) \times 0,4} \quad (\text{III-15})$$

$$\frac{Aire_{total\ adsor}}{Aire_{mesurée}(W = 0)} = \text{fraction de } \text{Rb}^+ \text{ adsorbés} \quad (\text{III-16})$$

Dans ces équations,  $1 - \sqrt{A}$  représente la fraction de l'aimantation de la transition centrale qui relaxe sous impulsion (celle qui n'est pas inversée). En effet, nous nous sommes rendu compte pendant notre étude, que le facteur  $A$  nous donnait directement accès à la fraction de l'aimantation réellement inversée par l'impulsion de  $180^\circ$ , pendant l'expérience d'inversion – récupération. Nous en avons donc déduit l'aimantation équivalente réellement basculée dans le plan transversal sous une simple impulsion de  $90^\circ$ , en nous servant de la définition de l'aimantation transversale ci-après, pour ces deux impulsions ( $90^\circ$  et  $180^\circ$ ) :

$$\frac{M_{xy}(P_{180})}{M_0} = e^{-\frac{P_{180}}{T_2}} = e^{-\frac{2 \times P_{90}}{T_2}} = A \quad (\text{III-17})$$

$$\frac{M_{xy}(P_{90})}{M_0} = e^{-\frac{P_{90}}{T_2}} = \sqrt{A} \quad (\text{III-18})$$



$P_{90}$  et  $P_{180}$  représentent respectivement les impulsions appliquées au système de spin pour basculer l'aimantation d'un angle  $90^\circ$  ( $P1$ ) et  $180^\circ$ . Connaissant l'aimantation basculée sous l'impulsion de  $90^\circ$ , nous en avons tiré la partie complémentaire  $y = 1 - \sqrt{A}$  représentant l'aimantation non basculée et donc le signal perdu sous impulsion.

Pour déterminer le facteur d'efficacité d'inversion  $A$ , les courbes d'évolution de l'aimantation de  $^{87}\text{Rb}$  en fonction du temps ont été modélisées (pour chaque valeur de  $W$ ) à l'aide d'un modèle bi-exponentielle que nous présenterons en détail dans la suite de ce chapitre. Nous avons obtenu une valeur optimale de  $A = 0,77$  qui nous a permis de calculer les fractions ainsi que les densités de  $\text{Rb}^+$  adsorbées en fonction de  $W$ . La [Figure III-15](#) représente l'évolution de la fraction ainsi que la densité de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Rb}^+$  adsorbés par unité de surface, en fonction de  $W$ . Pour les deux noyaux, la fraction d'ions ayant visités la surface augmente dans le même sens que  $W$ , avec quasiment deux fois plus de  $\text{Rb}^+$  que de  $\text{Na}^+$  qui visitent la surface au cours de la relaxation  $T_2$ . La densité de  $\text{Rb}^+$  adsorbés par unité de surface oscille entre 12,6 et 14,3 ions/nm<sup>2</sup> (quasi-constant) pour  $^{87}\text{Rb}$  en dessous de  $W = 3,15 \text{ g/mL}$  et décroît au-delà. Pour  $^{23}\text{Na}$ , les valeurs de  $\sigma$  sont du même ordre de grandeur avec une valeur moyenne d'environ 6 ions/nm<sup>2</sup>.

La tendance constante des courbes d'évolution de la densité en ions en fonction de  $W$  (toute la gamme de  $W$  pour  $\text{Na}^+$  et à  $W \leq 3,15 \text{ g/mL}$  pour  $\text{Rb}^+$ ) est un résultat cohérent qui traduit le fait que le système soit exactement le même d'un  $W$  à un autre. En faisant varier  $W$ , on offre juste plus de sites d'adsorption négatifs aux ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$  du milieu. Le matériau étant toujours le même, il n'y a théoriquement pas de raison que les caractéristiques liées à l'adsorption (capacité d'adsorption, densité d'ions adsorbés par unité de surface, nature des sites d'adsorption, ...) de ces cations changent.

La décroissance des valeurs de  $\sigma$  pour  $^{87}\text{Rb}$  au-delà de  $W = 3,15 \text{ g/mL}$ , semble signer l'entrée dans un régime dans lequel le nombre de sites de surface est supérieur au nombre d'ions disponible dans le milieu. Lorsqu'on observe la fraction d'ions adsorbée, elle passe en effet de 97% à  $W = 3,15 \text{ g/mL}$  à environ 100% à  $W = 3,6 \text{ g/mL}$ . Les 3% d'ions non adsorbés à  $W = 3,15 \text{ g/mL}$  ont très probablement atteint la surface dans cette nouvelle configuration avec un en présence un excédent de sites de surface. En divisant le nombre d'ions total adsorbés par la totalité de la surface équivalente à la masse rajoutée dans ce régime, on fait donc contribuer à notre calcul des sites de surface qui ne participent pas vraiment à l'adsorption ; d'où la décroissance que nous observons.

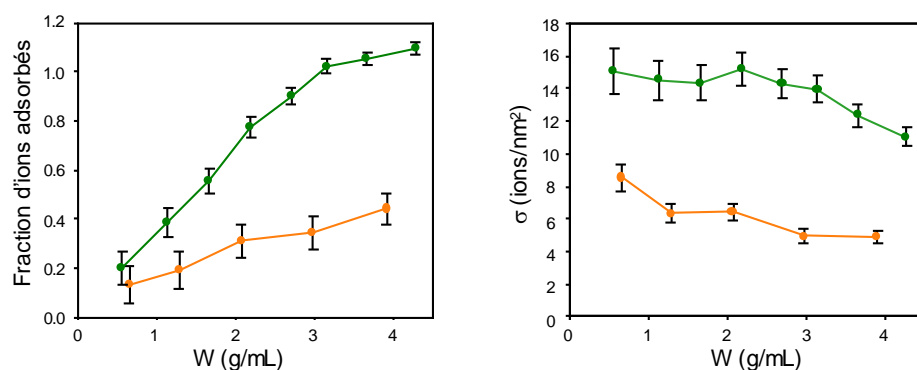


Figure III-15: a) fraction absolue d'ions Rb<sup>+</sup> (vert) et Na<sup>+</sup> (orange) adsorbés et b) densité d'ions adsorbés par unité de surface ( $\sigma$ ), en fonction de  $W$ . La notion « d'adsorbé » est relative ici à la quantité d'ions ayant visité la surface pendant les temps caractéristiques de mesure qui sont les temps de relaxation transversale. Le cadre en pointillés entourant les trois derniers points de la courbe de  $\sigma$  de Rb<sup>+</sup> indique l'entrée de le régime où le nombre de sites de surface est supérieur au nombre d'ions dans le milieu.

Les fractions d'ions adsorbés, les densités d'ions adsorbés par unité de surface ainsi que les autres résultats de la spectroscopie, mettent en évidence la différence d'affinité entre les ions Na<sup>+</sup> et les ions Rb<sup>+</sup> vis-à-vis de la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh. En effet, quel que soit le  $W$  considéré, on a toujours environ deux fois plus d'ions Rb<sup>+</sup> adsorbés que d'ions Na<sup>+</sup>.

Parmi les hypothèses pouvant expliquer cet écart, la plus plausible pour nous est celle relative à la différence de polarisabilité entre ces cations. Cette grandeur, liée à leur pouvoir structurant, nous contraint à considérer aussi le pouvoir structurant du TiO<sub>2</sub>\_325mesh et à émettre l'hypothèse que ce matériau soit destructurant. L'hypothèse serait alors en adéquation avec la séquence d'adsorption Rb<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> suivant les données de la littérature<sup>14,15</sup> et justifierait la différence d'affinité observée. Pour la consolider, il faudrait réussir à estimer les fractions de Li<sup>+</sup> et de Cs<sup>+</sup> adsorbés et à montrer que leur adsorption à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh se fait aussi suivant la séquence d'adsorption pour les matériaux destructurants. Dans les prochains paragraphes, nous présenterons des expériences supplémentaires, qui nous aiderons à nous rapprocher de la hiérarchisation la plus réaliste de ces affinités ions-surface.

### III.5.2.e. Avantages et limitations de la spectroscopie quantitative à simple impulsion

Tout comme l'imagerie à 1D, la spectroscopie à simple impulsion se présente ici comme un outil de grand intérêt pour quantifier la perte de signal dans les mélanges oxyde/solution aqueuses. Mieux, elle donne accès à la densité absolue d'ions adsorbés, permettant ainsi de montrer la sélectivité de la surface, vis-à-vis des anions ou des cations, selon sa charge ou encore l'influence de la nature des ions sur la perte de signal.

La limitation majeure de cette technique se situe au niveau des ions pour lesquels on n'a pas de perte de signal ( $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$ ). Dans ce cas, on ne peut ni confirmer leur accessibilité à la surface ni calculer la densité d'ions adsorbées par unité de surface même s'ils y accédaient.

Le protocole suivant consiste à faire des mesures directes de temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ). À travers cette grandeur, tous les ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) en échange avec la surface devraient entraîner une augmentation de la vitesse de relaxation  $R_1$  avec  $W$ , selon l'équation :

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,liq}} + P_{surf} \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) \quad (\text{III-19})$$

Où  $T_{1,surf}$  et  $T_{1,liq}$  sont les vitesses de relaxation ( $T_1$  ou  $T_2$ ) intrinsèques à la surface et dans le volume de l'électrolyte libre et  $P_{surf}$  la fraction d'ions adsorbée.

### III.6. Analyse directe des variations du temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ )

#### III.6.1. Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour faire le suivi des temps de relaxation est le même que celui décrit pour la spectroscopie à simple impulsion (Figure III-11). À la différence, nous avons fait cette fois des mesures de temps de relaxation longitudinal ( $T_1$ ) pour chaque valeur de  $W$ .

#### III.6.2. Lecture des phénomènes de relaxation du point de vue du protocole adopté

L'application de ce protocole pour les mesures de temps de relaxation impose de comprendre le système sous un certain angle. Pour cela, il faut prendre en compte le fait que les ions aient une longueur caractéristique de diffusion ( $L$ ) définie pour un temps  $t$  donné, selon l'expression :

$$L = \sqrt{6Dt} \quad (\text{III-20})$$

où  $D$  est leur coefficient de diffusion ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). Si l'on considère maintenant le temps de relaxation  $T_1$  comme le temps caractéristique et qu'on fait l'hypothèse d'un coefficient de diffusion de  $2,49 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$  (coefficient de diffusion de l'eau) par exemple, la variation de la longueur

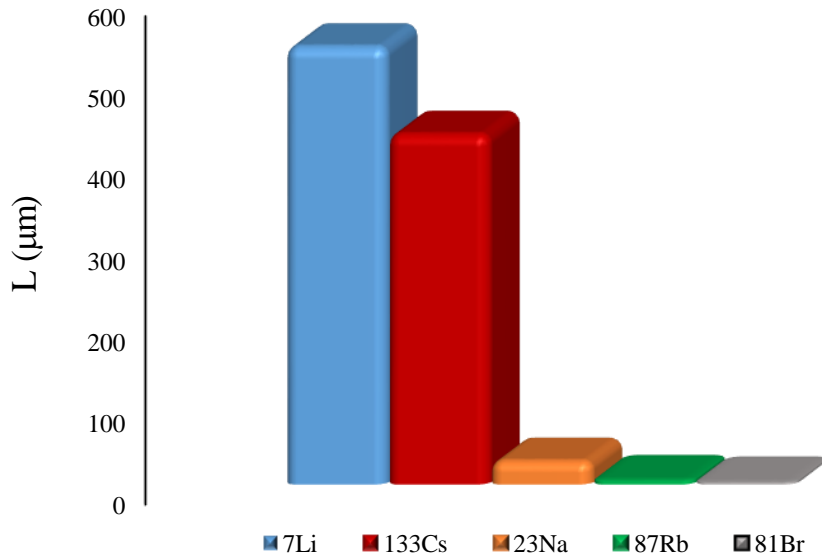


Figure III-16 : Longueur de diffusion du  ${}^7\text{Li}$  (en bleu), du  ${}^{133}\text{Cs}$  (en rouge), du  ${}^{23}\text{Na}$  (en orange), du  ${}^{87}\text{Rb}$  (en vert) et du brome (en gris) pour un coefficient de diffusion  $D=2,49 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces longueurs ont été calculées en prenant les temps de relaxation transversale de ces ions dans des solutions aqueuses à 1M comme temps caractéristique.

de diffusion pour chaque ion, est donnée par la Figure III-16. Elle met en évidence deux considérations majeures :

- Pendant la relaxation, un ion ne subit l'interaction quadripolaire (aux interfaces) que si sa longueur de diffusion lui permet de se déplacer jusqu'à la surface des particules. Sinon, la relaxation dans le liquide est trop rapide pour qu'on puisse voir un effet sur la relaxation de cet ion.
- Tous les ions ne s'équivalent pas en terme de longueur de diffusion. Plus le temps de relaxation de l'ion est grand, plus sa longueur de diffusion est élevée.

Dans tous les cas, la longueur de diffusion d'aucun des ions ci-dessus n'excède 600 µm. Cette distance étant difficilement perceptible à l'œil nu, nous ferons l'hypothèse que dans un milieu contenant du surnageant, tous les ions ne peuvent pas systématiquement accéder à la surface. Dans la modélisation des courbes de relaxation, nous avons pris en compte deux groupes d'ions. D'un côté, les ions dans le milieu poreux (liquide imbibé de solide) qui accéderaient potentiellement à la surface et de l'autre, et de l'autre ceux limités par la diffusion (dans le surnageant). Dans le premier cas, le temps de relaxation mesuré est considéré comme une valeur moyenne, traduisant le phénomène d'échange rapide entre la surface et le liquide libre. Dans le second cas de figure, les ions (dans le surnageant) sont considérés comme ayant un comportement semblable à celui du liquide libre (référence) :  $T_{1,\text{surn}} = T_{1,\text{liq}}$ .

Nous avons aussi défini une masse critique ( $m_0$ ) correspondant à la masse pour laquelle on n'avait plus de surnageant dans notre milieu, lors de l'application du protocole de la [Figure III-11](#). Les courbes d'évolution de  $T_1$  ont été modélisées par deux modèles différents : un modèle bi-exponentiel en dessous de  $m_0$  (pour séparer les contributions des ions dans le poreux de celle dans le liquide libre) et un modèle mono-exponentiel au-delà.

Connaissant la porosité globale du milieu (0,64), Une masse critique de 64 mg (ou  $W_{critique} = 2,13$ ) a été déterminée à partir de l'équation suivante :

$$W_{critique} (g/mL) = \frac{m_0}{V_{liq}} = \frac{1-p}{p} \times \rho_{sol} \quad (\text{III-21})$$

Avec  $p$  la porosité globale du milieu et  $\rho_{sol}$  la densité du matériau. Pour que cette formule soit valable, les échantillons (à chaque  $W$ ) ont été centrifugés dans les mêmes conditions (4000 rpm pendant 6 minutes) que ceux utilisés pour l'imagerie 1D.

### III.6.3. Évolution de la relaxation longitudinale en fonction de la concentration en solide

La [Figure III-17](#) montre pour chaque noyau, l'évolution de la vitesse de relaxation  $R_{1,mix}$  en fonction de  $W$ . En séparant les contributions des ions dans le poreux de celles des ions dans le surnageant, on obtient des courbes qui stagnent en dessous de  $m_0$  et croissent au-dessus.

L'allure générale constante de ces courbes en-dessous de  $m_0$ , traduit le fait qu'on soit dans des milieux poreux, avec un facteur de remplissage  $f=1$ . Dans cette zone, la porosité totale est considérée comme parfaitement remplie. Au-delà, la croissance des courbes peut être expliquée comme le résultat d'une porosité de moins en moins remplie ( $f < 1$ ). Le milieu s'assèche par capillarité en entraînant un étalement de la solution de plus en plus en surface. La conséquence de ce phénomène résulte en une diminution de la population d'ions libres dans le milieu poreux et donc une augmentation de la vitesse de relaxation  $R_{1,mix}$  moyenne mesurée.

Les valeurs de  $R_{1,mix}$  ont été obtenues en modélisant les courbes d'évolution de l'aimantation en fonction du temps avec un modèle bi-exponentiel de la forme :

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = \alpha(t) \left( 1 - 2A_{liq} \times \exp\left(-\frac{t}{T_{1liq}}\right) \right) + (1 - \alpha(t)) \left( 1 - 2A_{mix} \times \exp\left(-\frac{t}{T_{1mix}}\right) \right) \quad (\text{III-22})$$

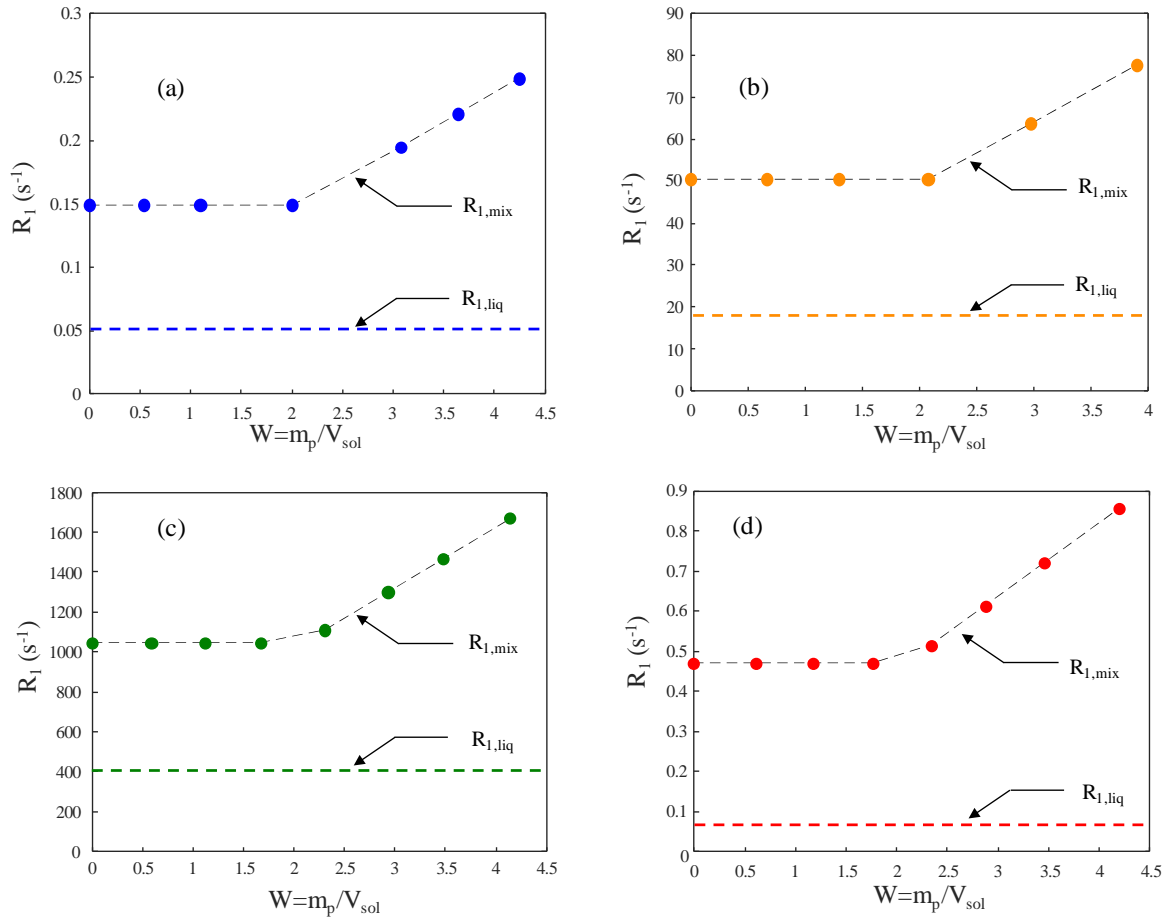


Figure III-17 : Évolution de la vitesse de relaxation longitudinale en fonction de  $W$  pour a)  ${}^7\text{Li}$ , b)  ${}^{23}\text{Na}$ , c)  ${}^{87}\text{Rb}$  et d)  ${}^{133}\text{Cs}$ . Pour chaque noyau, les cercles pleins représentent la courbe d'évolution des vitesses de relaxation longitudinales dans le mélange ( $R_{1,mix}$ ) et les pointillés indiquent les vitesses de relaxation longitudinale en absence de solide dans le milieu ( $R_{1,liq}$  = référence)

Cette équation correspond à celle utilisée pour déterminer le facteur d'efficacité d'inversion de  ${}^{87}\text{Rb}$  dans la section « spectroscopie ». Dans l'équation III-22,  $A$  est le facteur d'efficacité d'inversion et  $\alpha$  la proportion d'ions limitée par la diffusion.  $\alpha$  est dépendant du temps. En effet, lors de l'enregistrement des courbes d'évolution de l'aimantation en fonction du temps dans les expériences d'inversion-récupération, la fraction d'ions du surnageant diffusant jusqu'aux particules d'oxyde augmentent avec le temps. Plus le délai de recyclage (dans la liste de délais variables) est long, plus la longueur de diffusion des ions est longue selon l'équation III-20. On offre ainsi la possibilité à de plus en plus d'ions de participer au mécanisme d'échange avec la surface, même s'ils sont dans le surnageant. Dans l'équation III-22,  $\alpha(t)$  s'exprime comme suit :

$$\alpha(t) = \frac{V_P + V_D(t)}{V_{liq}} = \frac{\frac{p}{1-p} \times \frac{m_{sol}}{\rho_{sol}} + \min[S_D \times \sqrt{6Dt}, V_{liq} - V_P]}{V_{liq}} \quad (\text{III-23})$$

Où  $V_{liq}$  est le volume total de liquide dans l'échantillon,  $V_p$  le volume de liquide dans le milieu poreux,  $V_D$  le volume de liquide qui diffuse du surnageant vers le milieu poreux,  $m_{sol}$  est la masse de  $TiO_2$  contenue dans le mélange,  $D$  est le coefficient de diffusion des ions (approximé à  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et  $S_D$  la surface à la limite du milieu poreux et du surnageant (= la base d'une calotte sphérique, car nous avons utilisé un tube RMN à fond rond). La Figure III-18 est une carte couleur à deux dimensions qui illustre pour chaque noyau, l'évolution de  $\alpha$  en fonction du temps, à une teneur en solide  $W$  donnée. Si on se positionne à  $W = 1 \text{ g/mL}$  par exemple les couleurs évoluent du jaune bleuté pour des temps  $t \leq 10 \text{ s}$  vers le rouge foncé à environ  $t \geq 18 \text{ s}$  en passant par le jaune et le rouge vif à  $10 \text{ s} < t < 18 \text{ s}$ . À cette teneur en solide et à  $t = 5 \times T_1$ , environ 50% de  $^{81}\text{Br}$  et  $^{87}\text{Rb}$  dans le surnageant peuvent diffuser jusqu'au milieu poreux, contre 60% pour  $^{23}\text{Na}$  et 80 et 100% respectivement pour  $^{133}\text{Cs}$  et  $^7\text{Li}$  qui ont les temps de relaxation les plus longs.

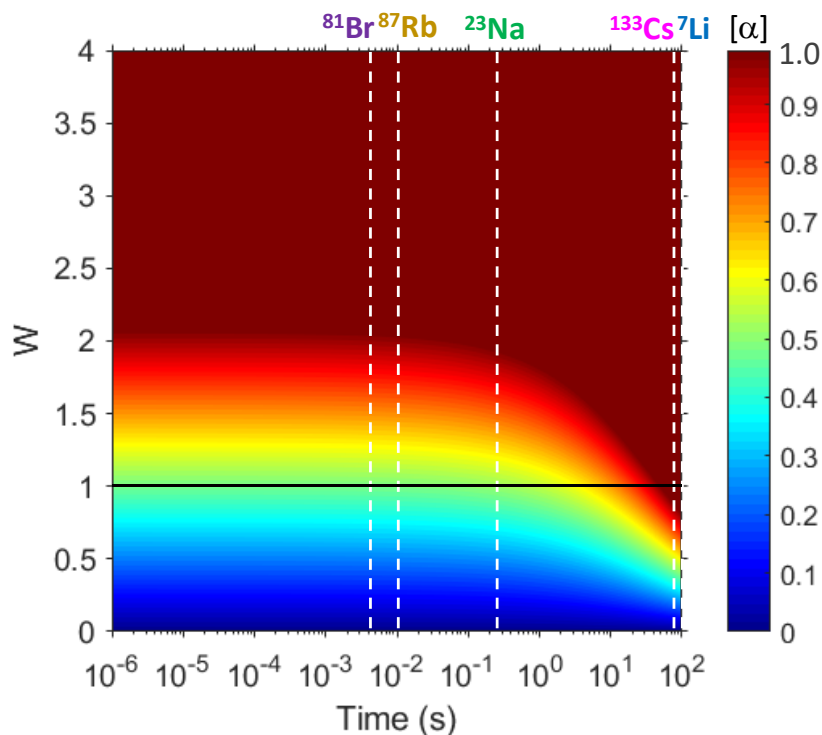


Figure III-18 : Carte couleur 2D montrant la fraction de surnageant pouvant diffuser jusqu'au milieu poreux en fonction du délai de recyclage ( $D_1$ ), pour une teneur en solide  $W$  donnée. Plus la couleur est bleue, plus  $\alpha$  est faible et plus la couleur est rouge, plus  $\alpha$  est grand. Pour des délais de recyclage de  $5 \times T_1$  et pour une teneur en solide de  $1 \text{ g/mL}$  par exemple, environ 50% de  $^{81}\text{Br}$  et  $^{87}\text{Rb}$  dans le surnageant peuvent diffuser jusqu'au milieu poreux, contre 60% pour  $^{23}\text{Na}$  et 80 et 100% respectivement pour  $^{133}\text{Cs}$  et  $^7\text{Li}$  qui ont les temps de relaxation les plus longs.

$T_{1,mix}$  est le temps de relaxation longitudinal moyen, dans le milieu poreux (relaxation limitée par la surface). En tenant compte des lois liées à l'échange rapide, la vitesse de relaxation moyenne  $R_{1,mix}$  correspondant s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{T_{1,mix}} = \frac{1}{T_{liq}} + \frac{\lambda \times \varepsilon \times S}{V_0} \left( \frac{1}{T_{1surf}} - \frac{1}{T_{1liq}} \right) \frac{1}{f^k} \quad (\text{III-24})$$

L'équation (III-24) est une réécriture de l'équation de (III-19) avec une expression plus détaillée de  $P_{surf}$  et une adaptation de l'équation  $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{liq}} + \frac{\lambda S}{V_0} \left( \frac{1}{T_{1surf}} - \frac{1}{T_{1liq}} \right) \frac{1}{f^k}$  utilisée généralement dans la littérature, pour étudier la distribution de la porosité et la dynamique et le transport des fluides dans les systèmes poreux<sup>16-18</sup>. Cette dernière corrèle habituellement la vitesse de relaxation (longitudinale ici) à la porosité à travers le ratio  $S/V_0$  et est basée sur l'étude du comportement du solvant dans la porosité des matériaux cibles, par le biais le plus souvent de la relaxation proton (<sup>1</sup>H). Dans sa forme d'origine,  $\lambda$  représente l'épaisseur de solvant interagissant avec la surface,  $S$  la surface explorée par les ions pendant leur relaxation,  $V_0$  le volume total de la porosité du milieu,  $f$  le facteur de remplissage (que nous avons mentionné plus haut) et  $k$  un paramètre empirique qui permet d'ajuster le modèle. Dans notre étude, nous avons introduit le paramètre  $\varepsilon$  qui prend en compte la fraction effective d'ions qui interagit avec la surface dans l'épaisseur de solvant  $\lambda$ , étant donné que nous nous intéressons au comportement des ions (soluté) et non du solvant.

La modélisation des courbes d'aimantation à l'aide de l'équation III-22 a été réalisée par le biais d'un programme écrit à cet effet sur le logiciel Matlab. Les courbes ont été modélisées en prenant des valeurs communes de  $k=1$  et  $A_{liq}=1$  (hypothèse d'une inversion parfaite de l'aimantation dans le liquide surnageant qui n'interagit pas avec la surface). Le facteur de remplissage a été calculé à l'aide de l'équation

$$f = \frac{V_T}{V_0} = \frac{1-p}{p} \frac{m_{liq} \rho_{sol}}{m_{sol} \rho_{liq}} \quad (\text{III-25})$$

Où  $m_{liq}$  est la masse de liquide (hypothèse que 1L de solution égal à 1Kg de solution),  $\rho_{liq}$  est la densité du liquide ( $\text{g/cm}^3$ ). Pour chacun des ions, le jeu d'échantillon (série d'échantillons à  $W$  variable) a été optimisée ensemble (optimisation groupée) pour déterminer une valeur optimale commune de  $A_{mix}$  et de relaxivité  $r = \lambda \times \varepsilon \left( \frac{1}{T_{1surf}} - \frac{1}{T_{1liq}} \right)$ . La relaxivité déduite de l'équation III-24 reflète la force du phénomène de relaxation de surface. C'est une constante phénoménologique spécifique aux interfaces solide/liquide. Plus  $r$  est élevée, plus les interactions sources de la relaxation sont fortes<sup>16-20</sup>. Selon les données de la littérature, la



relaxivité de surface est aussi très représentative de l'affinité des espèces avec la surface. Plus les espèces sont adsorbées plus leur relaxivité est élevée<sup>21,22</sup>.

*Tableau III-3 : récapitulatif des valeurs de relaxivité (cm/s) obtenues pour <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>87</sup>Rb et <sup>133</sup>Cs dans des mélanges TiO<sub>2</sub>\_325mesh + X-Br (X=Li, Na, Rb, Cs) aqueux à 1M.*

Noyaux	<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na	<sup>87</sup> Rb	<sup>133</sup> Cs
$r(\text{cm.s}^{-1})$	$3,3 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-6}$

Le **Tableau III-3** donne les valeurs de relaxivité obtenues pour <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>87</sup>Rb et <sup>133</sup>Cs, hiérarchisés suivant la séquence Rb > Na > Cs > Li. Cette hiérarchie semble similaire à celle obtenue à partir du suivi indirect des T<sub>2</sub> (évolution des aires), en terme d'affinité ions-surface. Les ions Rb<sup>+</sup> semblent avoir une affinité intrinsèque plus prononcée avec la surface que Na<sup>+</sup> suivi de Cs<sup>+</sup> et des Li<sup>+</sup>. Ce résultat (surtout pour Li<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>) doit être considéré avec réserve. En effet, la relaxivité renferme dans son expression des paramètres déterminants ( $\varepsilon$ ,  $\langle C_Q^2 \rangle$  et  $eQ$ ) qui pourraient entraîner une superposition des effets. Alors que  $\langle C_Q^2 \rangle$  et  $eQ$  sont des informations d'ordre électromagnétique,  $\varepsilon$  transporte une information chimique. La relaxivité ici présente est donc une convolution des propriétés électromagnétiques et chimique des différents ions et ne peut donc pas être interprété en l'état. Pour une interprétation plus efficace, il faut séparer ces deux contributions.

#### **III.6.4. Effet de compétition des ions**

L'étude de la compétition entre ions avait pour objet de nous aider à proposer pour ces cations, une séquence d'adsorption qui se rapproche le plus de la réalité. Pour ce faire, nous avons préparé des électrolytes binaires, contenant chacun un couple de cations de concentration individuelle de 1M. En tenant compte de la présence de l'anion Br<sup>-</sup>, on avait au final une force ionique de 2M dans le milieu. Pour chaque électrolyte, le protocole appliqué est le même que celui présenté à la **Figure III-11**. Les T<sub>1</sub> des électrolytes mono soluté (électrolytes purs à 2M) ont été mesurés pour servir de référence avant de passer aux mélanges oxyde/solutions aqueuses (mesure de T<sub>1</sub> en fonction de la teneur en solide). Pour chaque série de données, les valeurs de relaxivité ( $r$ ) ont été déduite par optimisation groupée de toutes les courbes d'aimantation, pour n'en n'avoir qu'une valeur unique.

Tableau III-4 : Relaxivités ( $\rho$ ) de  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  et  $^{133}\text{Cs}$  et leurs fractions adsorbées (%) par rapport à la référence à 2M, dans les systèmes binaires X-Y-Br avec X=Li, Na, Rb, Cs et Y=Li, Na, Rb, Cs.

Noyau observé	Électrolyte	$r(\text{cm.s}^{-1})$
$^7\text{Li}$	LiBr	$(2,28 \pm 0,05) \times 10^{-7}$
	Li/NaBr	$(1,44 \pm 0,06) \times 10^{-7}$
	Li/RbBr	$(2,79 \pm 0,12) \times 10^{-7}$
	Li/CsBr	$(1,52 \pm 0,03) \times 10^{-7}$
$^{23}\text{Na}$	NaBr	$(7,54 \pm 0,58) \times 10^{-5}$
	Na/LiBr	$(6,60 \pm 0,31) \times 10^{-5}$
	Na/RbBr	$(5,50 \pm 0,23) \times 10^{-5}$
	Na/CsBr	$(3,22 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
$^{87}\text{Rb}$	RbBr	$(1,38 \pm 0,13) \times 10^{-3}$
	Rb/LiBr	$(1,40 \pm 0,17) \times 10^{-3}$
	Rb/NaBr	$(1,28 \pm 0,15) \times 10^{-3}$
	Rb/CsBr	$(0,092 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
$^{133}\text{Cs}$	CsBr	$(8,21 \pm 0,20) \times 10^{-7}$
	Cs/LiBr	$(8,27 \pm 0,34) \times 10^{-7}$
	Cs/NaBr	$(7,87 \pm 0,37) \times 10^{-7}$
	Cs/RbBr	$(7,04 \pm 0,38) \times 10^{-7}$

Les valeurs de relaxivité obtenues sont données dans le [Tableau III-4](#). Comme on le voit, les relaxivités dans les systèmes binaires (force ionique = 2M), sont globalement plus faibles que celles présentées au [Tableau III-3](#) pour une force ionique de 1M. Les interactions induites étant exactement les mêmes (de même portée et de même force), ce résultat pourrait être considéré comme la signature d'une diminution de l'efficacité d'adsorption lorsqu'on passe d'un électrolyte de 1M à un électrolyte de 2M. Une telle tendance pourrait être attribuée à une augmentation de la viscosité du milieu avec la concentration ou tout simplement à un encombrement, qui rendrait l'accès à la surface plus difficile à 2M. Une interprétation similaire a été faite par Marangoni et al.<sup>23</sup> pour justifier la diminution de la relaxivité du proton ( $^1\text{H}$ ), au-delà

d'une teneur limite en ions gadolinium, confinés entre les parois de nanoparticules d'or bicouches. Lorsqu'on observe dans le détail ces valeurs de relaxivités, celles impliquant le  $^{87}\text{Rb}$  sont sans surprise plus élevées que celles impliquant  $^{23}\text{Na}$ , suivi de  $^{133}\text{Cs}$  et de  $^7\text{Li}$ . Nous le savons maintenant ce résultat est le reflet des propriétés magnétiques de ces noyaux, excepté dans la hiérarchisation entre  $^7\text{Li}$  et  $^{133}\text{Cs}$ . Le  $^7\text{Li}$  ayant un moment  $eQ$  plus grand que  $^{133}\text{Cs}$ , on s'attendrait que l'ordre des relaxivités soit inversé ; il faut tout de même garder à l'esprit que  $^{133}\text{Cs}$  a un spin  $I = 7/2$  (et que nous avons pour le moment utilisé des équations similaires) alors que  $^7\text{Li}$  a un spin  $I = 3/2$ . Malgré son  $eQ$  plus faible, le  $^{133}\text{Cs}$  fait donc intervenir sept transitions au total dans le processus de relaxation, contre trois pour  $^7\text{Li}$ . Les mécanismes de relaxation sont de ce fait plus complexes<sup>24-27</sup> et pourraient très bien justifier la tendance observé.

Pour une interprétation plus rigoureuse de ces résultats, Nous avons calculé des ratios de relaxivité  $y_J^I$  suivant l'équation :

$$y_J^I = \frac{r(\text{mélange d'ions})}{r(\text{référence à } 2M)} = \frac{r_{bi-IJ}^I}{r_{mono-I}^I} \quad (\text{III-26})$$

Cette grandeur  $y_J^I$  a été introduite pour estimer l'efficacité d'adsorption d'un ion I donné, en présence d'un ion J dans le milieu. En effectuant une telle opération, on fait l'hypothèse qu'on s'affranchie des grandeurs caractéristiques des propriétés magnétiques ( $eQ$ ,  $\langle C_Q^2 \rangle$ ,  $\eta$ , ...) des ions et qu'on conserve uniquement leurs propriétés chimiques. On considère ensuite  $R_{1,surf}$  et  $\lambda$  constants à une force ionique donnée (2 M ici), ce qui nous autorise à écrire :

$$y_J^I = \frac{\left\{ \lambda \cdot \varepsilon \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) \right\}_{bi-IJ}^I}{\left\{ \lambda \cdot \varepsilon \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) \right\}_{mono-IJ}^I} = \frac{\varepsilon_{bi-IJ}^I}{\varepsilon_{mono-I}^I} \quad (\text{III-27})$$

Où  $\varepsilon_{mono-I}^I$  et  $\varepsilon_{bi-IJ}^I$  matérialisent les fractions effectives d'ions interagissant avec la surface dans les systèmes à base d'électrolytes mono soluté ( $I = J$ , référence à 2M) et dans ceux à base d'électrolytes binaires ( $I \neq J$ ) respectivement. Les valeurs de  $y_J^I$  ainsi déduites des relaxivités ci-dessus sont données dans le dans le [Tableau III-5](#). Les valeurs en diagonale ( $I = J$ ) sont fixées à 1 car  $r_{bi-IJ}^I = r_{mono-I}^I$  dans ces conditions. Hors diagonale, on retrouve l'efficacité d'adsorption de chaque ion I en présence de l'autre ion J ( $I \neq J$ ) dans le milieu.

Tableau III-5 : Fraction adsorbées de  ${}^7\text{Li}^+$ ,  ${}^{23}\text{Na}^+$ ,  ${}^{87}\text{Rb}^+$  et  ${}^{133}\text{Cs}^+$  par rapport à la référence à 2M, dans les systèmes binaires X-Y-Br avec X=Li, Na, Rb, Cs et Y=Li, Na, Rb, Cs.

$y_j^I$	$I = {}^7\text{Li}^+$	${}^{23}\text{Na}^+$	${}^{87}\text{Rb}^+$	${}^{133}\text{Cs}^+$
$J = \text{Li}^+$	1	$0,88 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,22$	1
$\text{Na}^+$	$0,63 \pm 0,04$	1	$0,93 \pm 0,20$	$0,96 \pm 0,07$
$\text{Rb}^+$	$1,22 \pm 0,08$	$0,73 \pm 0,09$	1	$0,86 \pm 0,07$
$\text{Cs}^+$	$0,67 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,13$	1

Si on considère le  ${}^{133}\text{Cs}^+$ , en présence de  $\text{Li}^+$ ,  $y_{\text{Li}}^{\text{Cs}} = 1$ . La fraction effective de  $\text{Cs}^+$  adsorbées reste inchangée, comme pour signifier que l'adsorption des ions  $\text{Cs}^+$  n'est pas perturbée par la présence de  $\text{Li}^+$  dans le milieu. Du côté du  $\text{Li}^+$ ,  $y_{\text{Cs}}^{\text{Li}} = 0,65$ , ce qui représente une perte de 35% de l'efficacité d'adsorption du  $\text{Li}^+$  en présence de  $\text{Cs}^+$ . Ce résultat stipule une adsorption préférentielle des  $\text{Cs}^+$  à la surface de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, en présence de  $\text{Li}^+$  (pour s'adsorber, le  $\text{Cs}^+$  déplace un certain nombre de  $\text{Li}^+$  de la surface). Parallèlement, le  $\text{Cs}^+$  semble aussi très peu affecté par la présence des ions  $\text{Na}^+$  dans le milieu ( $y_{\text{Na}}^{\text{Cs}} = 0,96$ ) et très peu par les ions  $\text{Rb}^+$  ( $y_{\text{Rb}}^{\text{Cs}} = 0,88$ ). À l'opposé  $\text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$  perdent respectivement 60% et 37% de leur efficacité d'adsorption en présence de  $\text{Cs}^+$ . À ce stade,  $\text{Cs}^+$  se présente comme capable de limiter l'adsorption de tous les autres ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) de la série de cations étudiée. Si on étend cette analyse aux autres ions, on peut voir que  $\text{Rb}^+$  est très peu affecté par la présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans le milieu, alors qu'il est déplacé de la surface par  $\text{Cs}^+$  comme mentionné précédemment. En terme d'affinité ions-surface, il se positionne donc juste après le  $\text{Cs}^+$  ( $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+$ ) vis-à-vis des particules négativement chargées de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh. De façon intéressante, alors que l'efficacité d'adsorption de  $\text{Na}^+$  est réduite de 25% par la présence de  $\text{Rb}^+$  ( $y_{\text{Rb}}^{\text{Na}} = 0,75$ ), celle de  $\text{Li}^+$  est plutôt augmentée de 20% ( $y_{\text{Rb}}^{\text{Li}} = 1,20$ ), suggérant une augmentation de l'adsorption du  $\text{Li}^+$  en présence de  $\text{Rb}^+$ . Ce résultat laisse penser à l'existence d'un effet d'adsorption collaborative entre le  $\text{Li}^+$  et  $\text{Rb}^+$  là où l'effet de substitution semble dominer pour les autres ions. Pour finir, une perte d'efficacité d'adsorption de 35% est observée pour  $\text{Na}^+$  en présence des ions  $\text{Li}^+$  ( $y_{\text{Li}}^{\text{Na}} = 0,65$ ) pendant que seul 12% d'efficacité est perdu pour  $\text{Li}^+$  en présence de  $\text{Na}^+$  ( $y_{\text{Na}}^{\text{Li}} = 0,88$ ). À partir des considérations ci-dessus, l'affinité de ces cations vis-à-vis de la surface chargée de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh suit une hiérarchie du type  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ : c'est la hiérarchie d'adsorption des ions alcalins à la surface de matériaux déstructurants.<sup>14,15,28</sup>

Cette séquence d'adsorption est très satisfaisante dans la mesure où  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  est un matériau très acide avec un  $\text{PCN} < 3$ , au vu de sa courbe de potentiel zêta présentée à la [Figure III-6](#). Pour rappel, nous avons vu à partir des données la littérature<sup>29</sup> au chapitre 1 de ce manuscrit, que les oxydes à caractère acide ( $\text{PCN} < 4$ ) étaient ceux qui présentaient généralement un pouvoir déstructurant. N'ayant pas trouvé de données dans la littérature sur  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ , nous n'avons malheureusement pas de références auxquelles nous pourrions comparer nos résultats. Pour consolider nos affirmations, il aurait fallu faire des mesures thermodynamiques de chaleur d'immersion puisque ces oxydes déstructurants sont aussi ceux ayant les chaleurs d'immersion les plus faibles. On aurait ainsi eu un argument supplémentaire pour soutenir notre conclusion. Cette expérience (mesure de chaleur d'immersion) fera très certainement partie des perspectives au travail présenté tout au long de ce chapitre.

### III.6.5. Avantages et limitations des mesures de relaxation à haut champ

Tout au long de ce dernier paragraphe, nous avons mis en évidence d'une part la pertinence de l'étude de la relaxation à haut champ comme outil de caractérisation et d'autre part, le potentiel de notre protocole consistant à faire varier les concentrations en solide du milieu. À travers ce protocole, nous avons déterminé la relaxivité de surface de chacun des noyaux étudiés dans des systèmes mono- et bi-solutés. Dans les systèmes binaires, ces valeurs de relaxivités nous ont permis d'accéder au facteur d'efficacité d'adsorption ( $y_j^I$ ) d'un ion I en présence d'un ion J et d'en déduire la séquence d'adsorption de ces cations alcalins à surface de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ , en milieu aqueux. Plus particulièrement, nous avons montré que tous les ions s'adsorbaient suivant un mécanisme de substitution en présence les uns des autres, excepté le  $\text{Li}^+$  qui présentait une adsorption de type collaboratif en présence de  $\text{Rb}^+$ . Cette dernière méthode nous a fourni des informations beaucoup plus approfondies relativement à l'adsorption des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cs}^+$ , comparée à la spectroscopie et l'imagerie.

Ce protocole présente néanmoins un certain nombre de limitations. Contrairement à la spectroscopie par exemple, il n'est pas capable de fournir des informations absolues en terme de densité d'ions adsorbés par unité de surface. Le traitement des données est fastidieux, puisque derrière tous ces résultats, il y a un programme informatique assez complexe pour aller séparer les contributions des ions limités par la diffusion de ceux qui ne le sont pas, dans les zones où on a du surnageant ( $W < W_{\text{critique}}$ ). Pour finir, la relaxation de  $^{133}\text{Cs}$  a été traitée de manière très simplifiée alors qu'il s'agit d'un noyau de spin 7/2.

### III.7. Conclusion partielle

À travers l'exemple des mélanges  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ /solutions aqueuses, nous avons exploré tout au long de ce chapitre, quelques-unes des différentes possibilités que nous offrait la RMN pour accéder aux informations d'interface. Entre autres, l'étude du système  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$  nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'interaction quadripolaire sur la forme de raie et les phénomènes de relaxation dans ces systèmes en échange rapide. En explorant trois protocoles différents (imagerie 1D, spectroscopie quantitative à simple impulsion, relaxation), nous avons pu décrire la nature de la charge électrique (négative) autour des particules de  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ , mettre en évidence l'effectivité d'une perte de signal pour les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$  (du fait de la forte interaction quadripolaire dont ils étaient sujet aux interfaces) et déterminer les densités d'ions adsorbés pour ces deux ions. Pour les ions  $\text{Li}^+$  et les  $\text{Cs}^+$ , nous avons aussi montré que les couplages quadripolaires étaient assez faibles (dû à leur petits  $eQ$ ), étant moyennés du fait de leur échange rapide entre la surface et le liquide libre, de sorte que les effets ne soient pas perceptibles sur les formes de raie et à travers l'intégration des signaux. Les mesures de temps de relaxation longitudinale à haut champ (9,4 T) nous ont permis pour finir, de montrer que tous ces cations étaient, comme attendu, en échange rapide entre la surface et le liquide libre. En appliquant ces mesures de  $T_1$  à des systèmes binaires constituée chaque fois de paires de ces cations, nous avons mis en évidence la force de l'interaction quadripolaire ressentie par chaque ion à travers les valeurs de relaxivités ( $r(^{87}\text{Rb}) > r(^{23}\text{Na}) > r(^{133}\text{Cs}) > r(^7\text{Li})$ ). Nous en avons déduit des fractions d'ions adsorbée, qui nous ont permis de proposer une séquence d'adsorption de la forme  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , pour cette série de cations à la surface de la poudre  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ .

Parmi toutes les techniques expérimentales employées, les mesures directes de temps de relaxation  $T_1$  se sont avérées les plus efficaces. Le suivi indirect impliqué dans les effets observés dans l'imagerie 1D et dans la spectroscopie à simple impulsion ont montré leur limitation pour les noyaux à faible moment quadripolaire qui ne produisaient pas de ce fait des effets visibles à la fois sur les profils et la raie RMN. Au vue de ces limitations, nous privilégierons donc les mesures de  $T_1$  dans la suite de ce manuscrit. Notre étude se focalisera plus particulièrement sur l'étude des effets du pH (et de la concentration) sur les phénomènes de surface présentés jusqu'à maintenant.

## Bibliographies

1. Pierre, D. E. L. U., Marie, E. T., Paris, C. & Hajjar, M. R. RMN de l'interaction quadripolaire au second ordre d'un solide en rotation : théorie, simulation et application du MQMAS aux catalyseurs solides. (Thèse de doctorat de l'UNIVERSITÉ PARIS VI, 2007).
2. Pykett, I. L., Rosent, B. R. & Brady, T. J. Measurement of spin-lattice relaxation times in nuclear magnetic resonance imaging. *Phys. Med. Biol.* **28**, 723–729 (1983).
3. Witanowski, M. NITROGEN N.M.R. SPECTROSCOPY. **25**, 225–233 (1993).
4. Furukawa, Y.  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{14}\text{N}$  NMR and ionic dynamics in solid cesium thiocyanate CsSCN. *Journal of Molecular Structure* **345**, 119–122 (1995).
5. Yu, P. & Kirkpatrick, R. J.  $^{35}\text{Cl}$  NMR relaxation study of cement hydrate suspensions. *Cement and Concrete Research* **31**, 1479–1485 (2001).
6. Vallet, P. *et al.* Relaxivity enhancement of low molecular weight nitroxide stable free radicals: Importance of structure and medium. *Magn. Reson. Med.* **32**, 11–15 (1994).
7. Polnaszek, C. F. & Bryant, R. G. Nitroxide radical induced solvent proton relaxation: Measurement of localized translational diffusion. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 4038–4045 (1984).
8. Gossuin, Y., Colet, J.-M., Roch, A., Muller, R. N. & Gillis, P. Cesium Adsorption in Hydrated Iron Oxide Particles Suspensions: An NMR Study. *Journal of Magnetic Resonance* **157**, 132–136 (2002).
9. Kim, Y. & Kirkpatrick, R. J. NMR T1 relaxation study of  $^{133}\text{Cs}$  and  $^{23}\text{Na}$  adsorbed on illite. *American Mineralogist* **83**, 661–665 (1998).
10. Endre, Z. H., Allis, J. L., Ratcliffe, P. J. & Radda, G. K.  $^{87}\text{Rb}$ -Rubidium NMR: A novel method of measuring cation flux in intact kidney. *Kidney International* **35**, 1249–1256 (1989).

11. Urry, D. W., Trapane, T. L., Venkatachalam, C. M. & Prasad, K. U. Rubidium-87 NMR Study of Ion Interaction with the Gramicidin Transmembrane Channel. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 1448–1454 (1986).
12. Syme, P. D. *et al.* A non-invasive method of measuring concentrations of rubidium in rat skeletal muscle in vivo by  $^{87}\text{Rb}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy: Implications for the measurement of cation transport activity in vivo. *Clinical Science* **78**, 303–309 (1990).
13. Steward, M. C., Seo, Y., Murakami, M. & Watari, H. NMR relaxation characteristics of rubidium-87 in perfused rat salivary glands. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **243**, 115–120 (1991).
14. Abendroth, R. P. Behavior of a pyrogenic silica in simple electrolytes. *Journal of Colloid And Interface Science* **34**, 591–596 (1970).
15. Tadros, T. F. & Lyklema, J. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **17**, 267–275 (1968).
16. Nechifor, R., Badea, C. & Ardelean, I. Nuclear magnetic resonance studies of liquids morphology inside partially saturated porous media. *J. Phys.: Conf. Ser.* **182**, 012012 (2009).
17. Mattea, C., Kimmich, R., Ardelean, I., Wonorahardjo, S. & Farrher, G. Molecular exchange dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry. *The Journal of Chemical Physics* **121**, 10648–10656 (2004).
18. D’Orazio, F., Bhattacharja, S., Halperin, W. P., Eguchi, K. & Mizusaki, T. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Phys. Rev. B* **42**, 9810–9818 (1990).



19. Bede, A., Scurtu, A. & Ardelean, I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions. *Cement and Concrete Research* **89**, 56–62 (2016).
20. Simina, M., Nechifor, R. & Ardelean, I. Saturation-dependent nuclear magnetic resonance relaxation of fluids confined inside porous media with micrometer-sized pores: NMR relaxation in partially saturated pores. *Magn. Reson. Chem.* **49**, 314–319 (2011).
21. Zhang, Z. *et al.* Multilocus Binding Increases the Relaxivity of Protein-Bound MRI Contrast Agents. *Angew. Chem.* **117**, 6924–6927 (2005).
22. Matteson, A. *et al.* NMR Relaxation of Clay/Brine Mixtures. **3**, 6 (2000).
23. Marangoni, V. S. *et al.* Enhancing T<sub>1</sub> magnetic resonance imaging contrast with internalized gadolinium(III) in a multilayer nanoparticle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 6960–6965 (2017).
24. Li, Y., Neil, J. & Joseph Ackerman, J. H. On the use of <sup>133</sup>Cs as an NMR active probe of intracellular space in vivo. *NMR in Biomedicine* **8**, 183–189 (1995).
25. Ahn, M. K. & Iton, L. E. Cesium-133 NMR studies of cation siting and site exchange dynamics in hydrated CsNa-A zeolite. *Journal of physical chemistry* **93**, 4924–4927 (1989).
26. Urry, D. W., Trapane, T. L., Brown, R. A., Venkatachalam, C. M. & Prasad, K. U. Cesium-133 NMR longitudinal relaxation study of ion binding to the Gramicidin transmembrane channel. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **65**, 43–61 (1985).
27. Consuelo-Leal, A., Araujo-Ferreira, A. G., Lucas-Oliveira, E., Bonagamba, T. J. & Auccaise, R. NMR Relaxation by Redfield's equation in a spin system  $S=7/2$ . Preprint at <http://arxiv.org/abs/2209.02187> (2022).
28. Bérubé, Y. G. & de Bruyn, P. L. Adsorption at the rutile-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **27**, 305–318 (1968).

29. Dumont, F., Van Tan, D. & Watillon, A. Study of ferric oxide hydrosols from electrophoresis, coagulation, and peptization measurements. *Journal of Colloid And Interface Science* **55**, 678–687 (1976).



## Chapitre IV : Évolution du processus de relaxation longitudinale pour un système à pH contrôlé : sensibilité de la réponse RMN

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons de faire des mesures de temps de relaxation longitudinale, sur des systèmes à pH ou à force ionique contrôlée, afin d'évaluer les effets de ces paramètres sur la réponse RMN. Comme modèle d'étude, nous avons choisi trois oxydes différents pour un électrolyte commun, le NaBr en solution aqueuse.

L'étude est orientée selon deux axes principaux. Le premier axe a consisté à faire pour chaque oxyde, un suivi conjoint de l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale de  $^{23}\text{Na}$  et de  $^{81}\text{Br}$  en fonction du pH du milieu, à force ionique constante. Tout l'enjeu de cette stratégie résidait dans le fait de séparer les contributions des charges positives et négatives de surface aux phénomènes d'interface observés. Les ions  $\text{Br}^-$  nous ont donc servi de sonde locale des phénomènes induits par les charges positives de surface et les ions  $\text{Na}^+$  ont été utilisés comme sonde des phénomènes induits par les charges négatives de surface.

Le second axe a porté sur l'étude de systèmes à forces ioniques variables et à pH constant. À travers l'exploitation des courbes d'évolution des vitesses de relaxation  $R_1$  dans ces conditions, nous avons essayé de déterminer des paramètres physicochimiques ( $\text{pK}_a$ , PCN, fraction d'ions adsorbés...) caractérisant les systèmes étudiés. Ces paramètres ont été déterminés en modélisant les courbes d'évolution de  $R_1$  en fonction de la concentration ou du pH, à l'aide d'équations que nous détaillerons dans ce chapitre.

### IV.2. Présentation et caractérisation préalable des systèmes étudiés (électrolyte et matériaux)

#### IV.2.1. Choix des oxydes et de l'électrolyte

Comme mentionné ci-dessus, nous avons utilisé pour tous les matériaux, un électrolyte aqueux commun à base de NaBr. Ce choix a été motivé entre autres, par la sensibilité du  $^{23}\text{Na}$  aux phénomènes de  $T_2$ , démontrée au chapitre précédent (perte et élargissement du signal, augmentation de la vitesse de relaxation  $T_1$ ), par le fait que les fréquences de résonance de  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  soient proches, et que le NaBr soit un électrolyte neutre à pH naturel, aux concentrations étudiées (facilité de moduler le pH).

Parmi les trois oxydes choisis, on compte le  $\text{TiO}_2$ \_325mesh déjà décrit au chapitre 3 de ce manuscrit. Le second oxyde est aussi une poudre commerciale de  $\text{TiO}_2$  communément notée

P25 (ou Degussa P25) dans la littérature (nous l'appellerons  $\text{TiO}_2\text{P25}$ ). Selon le fournisseur (Sigma Aldrich),  $\text{TiO}_2\text{P25}$  a une pureté de 99,5% et densité  $4,26\text{g/cm}^3$ . En terme de composition chimique, c'est un mélange d'anatase et de rutile, suivant un ratio 80:20. Sa surface spécifique mesurée par BET (sous azote) au laboratoire est de  $51\text{ m}^2/\text{g}$  et concorde bien avec celle donnée par la littérature<sup>1</sup>. Le dernier oxyde est une poudre d'alumine alpha de haute pureté (99,99%), référencée sous l'appellation AKP-30 dans la littérature. Elle a été acquise auprès du groupe Sumitomo (Japon) et a une densité de  $3,96\text{ g/cm}^3$  (2). Pour cette poudre, nous avons obtenu une surface spécifique  $6,656\text{ m}^2/\text{g}$ ; une valeur du même ordre de grandeur que celle généralement attendue<sup>3,4</sup>.

#### IV.2.2. Morphologie et taille des grains

Étant donné que nous comparons les propriétés de surface de trois oxydes différents, il était nécessaire pour nous d'avoir les caractéristiques précises de la granulométrie de chacun d'eux. La Figure IV-1 représente les clichés obtenus par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour les trois oxydes étudiés. On a dans chaque cas, un aperçu de la morphologie et de la distribution des tailles de grains. Tous les matériaux présentent des grains sous forme d'agglomérats non uniformes en taille. Les grains de  $\text{TiO}_2\text{P25}$  paraissent être les plus petits, suivis de ceux de  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  puis de AKP-30.

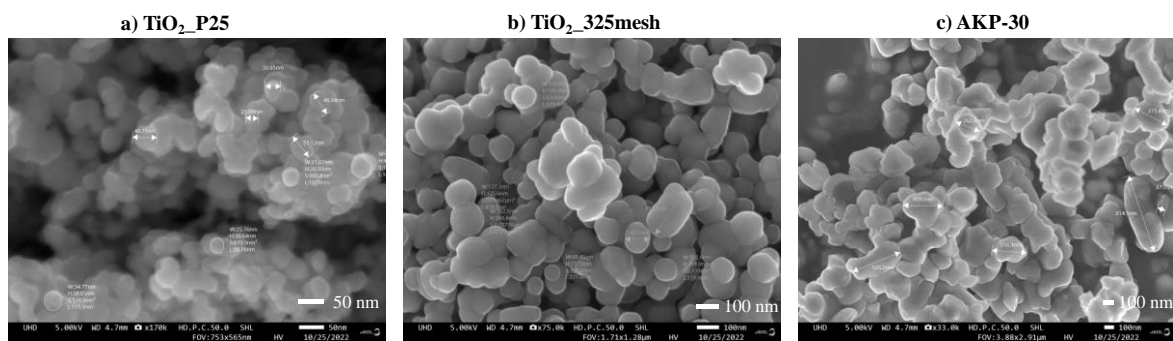


Figure IV-1: clichés MEB montrant la morphologie des grains de a)  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  et de c) AKP-30

Selon nos estimations (diamètres mesurés sur des échantillons de particules (voir clichés MEB)) on a une gamme de diamètres allant de 25 à 51 nm pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , de 70 à 238 nm pour  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  et de 87 à 814 nm pour AKP-30. Pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  et AKP-30, nous avons trouvé dans la littérature des données qui confirment nos affirmations. Le fournisseur ainsi qu'un grand nombre d'auteurs (granulométrie laser) trouvent pour AKP-30, un diamètre moyen des grains de l'ordre de  $400\text{ nm}$ <sup>2,3,5</sup>. Pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , la taille des agglomérats a été estimée à  $30\pm 10\text{nm}$  par

Bacova et al<sup>6</sup>. Quant à TiO<sub>2</sub>\_325mesh, très peu de données existent dans la littérature ; nous nous sommes donc contentés de l'estimation faite ici.

#### IV.2.3. Mesures de potentiel zêta

Des mesures de potentiel zêta ont aussi été réalisées pour chacun des trois oxydes dans le but de connaître leur état de surface en milieu aqueux. Pour éviter toute contribution autre que celle des ions cibles, nous avons utilisé comme électrolyte du NaBr aqueux avec du HBr et du NaOH à 1M comme titrants acide et basique. Toutes les suspensions ont été chargées à 3% en volume d'oxyde ; cette concentration en oxyde a été choisie afin de se situer dans le domaine de linéarité entre le signal ESA et la concentration de la suspension (< 10 % vol)<sup>7</sup>.

La force ionique de l'électrolyte dans les suspensions a été fixée à 0,1 M, afin de se placer dans des conditions de mesure proches de celles adoptées pour nos expériences RMN. Bien que cette concentration soit dix fois plus faible que la concentration maximale (1 M) utilisée pour les mesures RMN, elle reste tout de même très élevée par rapport à la valeur optimale pour les mesures de potentiel zêta. En effet, cette technique nécessite que les particules en suspension restent réparties de la manière la plus homogène possible, de sorte à maintenir la concentration en solide au niveau de la sonde ESA constante. Indirectement, cela implique que la suspension ne sédimente pas pendant la mesure. À force ionique élevée, cette condition est difficile à remplir puisque les particules ont davantage tendance à s'agglomérer (ou à sédimenter) du fait de la forte atténuation de leur charge de surface par l'adsorption de contre-ions de l'électrolyte (atténuation de la magnitude du potentiel zêta → atténuation des forces répulsives entre particules)<sup>7-10</sup>. De plus, les ions en solution génèrent aussi un signal ESA pendant la mesure du potentiel zêta par acoustophorèse. Pour limiter leur contribution au signal mesuré, il est donc nécessaire que la conductivité ionique de l'électrolyte soit inférieure à 10000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (correspondant à une concentration en ions inférieure à 0,1 mol/L pour NaCl par exemple)<sup>7</sup>.

La [Figure IV-2](#) donne l'évolution du potentiel zêta de TiO<sub>2</sub>\_P25, de TiO<sub>2</sub>\_325mesh et de AKP-30 en fonction du pH. Comme on peut le remarquer, les trois matériaux présentent des états de surface différents en milieu aqueux. Les courbes de TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30 présentent une tendance globale similaire avec des valeurs de PCN respectifs à 6,8 et à 9,3. L'allure de ces courbes ainsi que les valeurs de PCN obtenues sont caractéristiques de celles généralement attendues pour ces deux matériaux<sup>4,11,12</sup>.

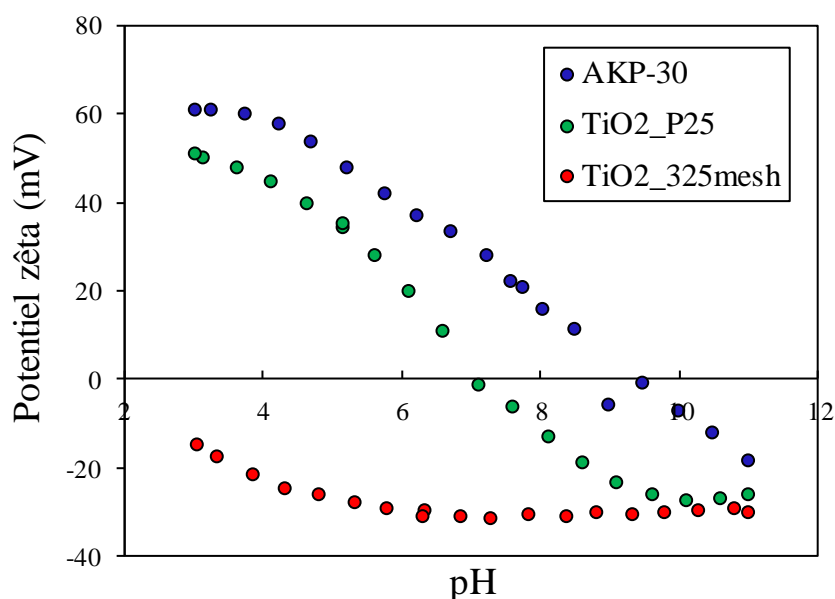


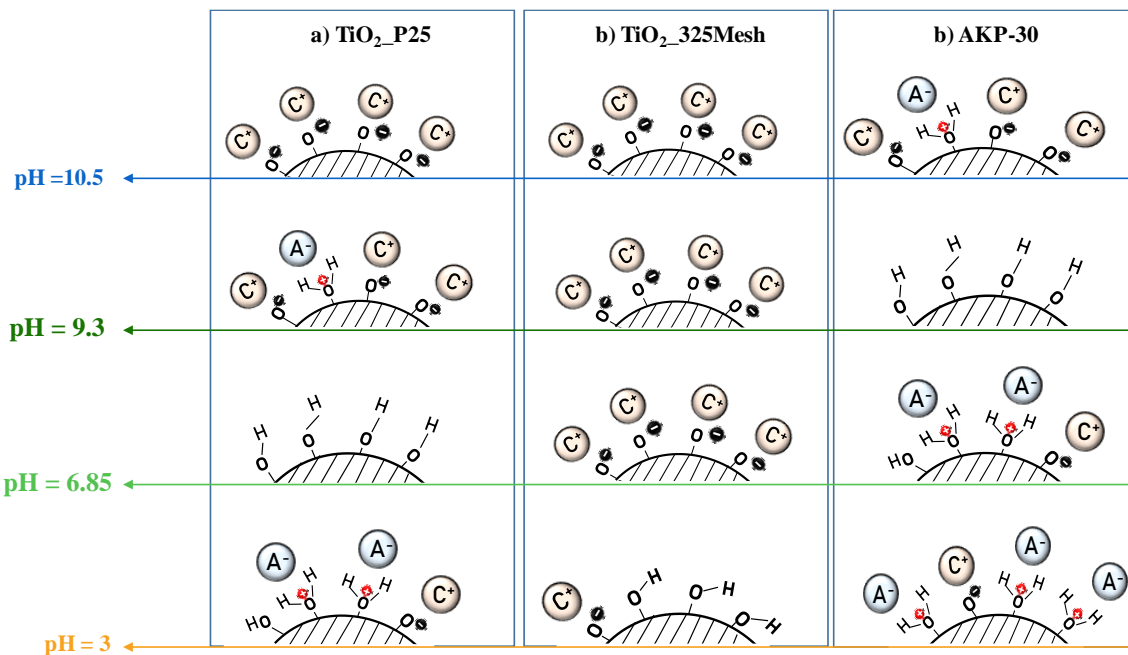
Figure IV-2: Evolution du potentiel zêta de AKP-30 (bleu), de TiO<sub>2</sub>\_P25 (vert) et de TiO<sub>2</sub>\_325mesh (rouge) et en fonction du pH. Les mesures ont été effectuées par acoustophorèse sur des suspensions chargées à 3% en masse d'oxyde, avec pour électrolyte du NaBr à 0.1 M.

En première approximation, cette tendance est celle de surfaces recouvertes de groupements hydroxyles, qui se protonent en dessous de leurs PCN et se déprotonent au-dessus. Pour le TiO<sub>2</sub>\_325mesh la situation paraît légèrement différente. On note une absence de PCN et une surface qui reste négative sur toute la gamme de pH étudiée. Sa charge négative s'intensifie jusqu'à pH  $\approx$  6, puis se stabilise au-delà.

La tendance de la courbe de potentiel zêta de TiO<sub>2</sub>\_325mesh est très différente de celle de TiO<sub>2</sub>\_P25, dont la courbe est la plus proche des courbes typiques de potentiel zêta pour le dioxyde de titane<sup>11,13-15</sup>. Ce décalage entre la tendance réelle attendue et ce caractère acide observé pour ce matériau, est très souvent attribué à la présence en surface d'impuretés anioniques ou encore d'autres oxydes (SiO<sub>2</sub> par exemple) ayant naturellement une charge de surface de ce type<sup>15-18</sup>. En faisant fi de l'influence de ces impuretés potentielles à sa charge de surface, on pourrait attribuer (en première approximation) à ce matériau comme aux deux autres, un mécanisme d'acquisition de charges de surface consistant en une déprotonation progressive de groupes hydroxyles dans la zone de  $pH \leq 6$ . Au-delà, la stabilisation marquerait alors l'épuisement de la totalité des sites (hydroxyles) déprotonables disponibles en surface.

Si on s'intéresse maintenant à la magnitude du potentiel zêta sur toute la plage de pH étudiée, on a dans la zone de charge positive des potentiels zêta toujours plus élevés pour AKP-30 que

pour TiO<sub>2</sub>\_P25. Cela traduit le fait que la charge électrique autour d'une particule de AKP-30 y est toujours plus importante que celle TiO<sub>2</sub>\_P25.



*Figure IV-3 : Représentation schématique de l'adsorption attendue des contre-ions de la solution de NaBr 1M à la surface des particules d'oxyde chargées électriquement. On fait l'hypothèse ici, que les effets observés sont dus à l'ionisation de groupements -OH de surface.*

En terme d'adsorption des contre-ions Br<sup>-</sup>, on s'attendrait alors à une hiérarchisation de la forme : AKP-30 > TiO<sub>2</sub>\_P25 > TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Dans la zone de charge négative, c'est la charge électrique autour de TiO<sub>2</sub>\_325mesh qui domine suivi de TiO<sub>2</sub>\_P25 puis de AKP-30. La hiérarchisation en terme d'adsorption de contre-ions Na<sup>+</sup>, serait alors inversée et s'écrirait : TiO<sub>2</sub>\_325mesh > TiO<sub>2</sub>\_P25 > AKP30.

Selon les mesures de potentiel zêta et en se basant sur l'hypothèse de l'ionisation des groupements -OH de surface, l'évolution de l'adsorption des contre-ions (Na<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>) de l'électrolyte à la surface des particules chargées pour chaque matériau est schématiquement représentées par la Figure IV-3. Cette illustration a été construite sur la base de quatre valeurs caractéristiques de pH (3, 6,85, 9,3 et 10).

A pH très acide (pH = 3 ici) les surfaces de AKP-30 et TiO<sub>2</sub>\_P25 adsorbent majoritairement les anions Br<sup>-</sup> du milieu pendant que TiO<sub>2</sub>\_325mesh adsorbe les cations Na<sup>+</sup> (à faible quantité). Au PCN de TiO<sub>2</sub>\_P25 (pH = 6,85), la surface de TiO<sub>2</sub>\_P25 est électriquement neutre, conduisant une absence quasi-totale d'adsorption. À ce pH, la surface de AKP-30 possède toujours une charge de surface positive bien qu'elle soit moins prononcée que celle à pH plus acide. Son état



d'adsorption est globalement le même que celui décrit précédemment.  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$  se situe lui, au-delà de son pH « critique » de 6 et montre un état d'adsorption de  $\text{Na}^+$ , qui n'évoluera plus (si on s'en tient à la description donnée pour sa courbe de potentiel zêta) sur tout la gamme de pH à venir. Au  $\text{pH} = 9,3$  (PCN de AKP-30), la surface de AKP-30 est électriquement neutre pendant que celle de  $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$  présente une charge de surface globalement négative. Pour AKP-30, on n'attend pas d'adsorption préférentielle alors que pour  $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$  on attend une adsorption accrue des  $\text{Na}^+$  de l'électrolyte. À pH très basique (exemple de  $\text{pH} = 10$ ), la charge électrique de tous ces matériaux est négative avec une adsorption préférentielle des  $\text{Na}^+$  dans leurs couches compactes.

#### IV.2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques de caractérisation qui pourrait d'ores et déjà nous valider l'hypothèse de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface. En quantifiant les pertes de masse enregistrées pour chaque oxyde sur une plage de température donnée, on pourrait d'une part s'assurer (ou pas) que les matériaux étudiés possèdent effectivement des groupements  $-\text{OH}$  de surface (capable donc de s'ioniser) et les quantifier d'autre part, s'il y en a (calcul de la densité de sites  $-\text{OH}$  par unité de surface).

Les densités de sites par unité de surface ( $\sigma_{\text{OH}}$ ) ont été déterminées par ATG, sous un flux d'argon de 20 mL/min et une gamme de température allant de la température ambiante à 500°C. La Figure IV-4 représente les pertes de masse (en pourcentage) enregistrées pour chaque oxyde, en fonction de la température.

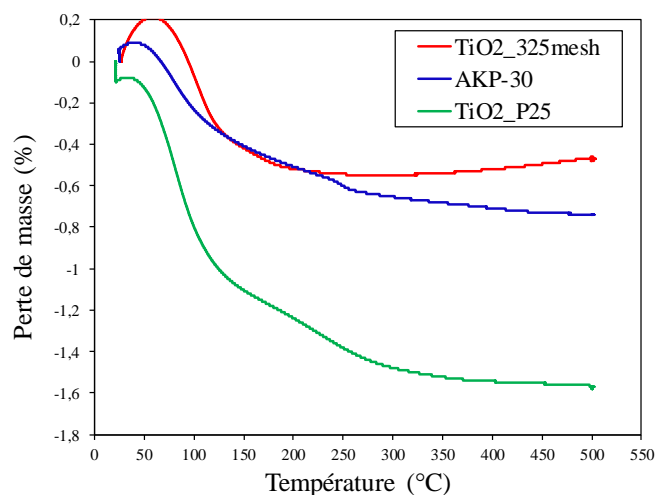


Figure IV-4 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de  $\text{TiO}_2_{325\text{mesh}}$ , AKP-30 et  $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$ . Les mesures ont été effectuées sous un flux d'argon de 20 mL/min.

Nous avons attribué les premières pertes de masse intervenant en-dessous de 200°C pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh et AKP-30 et en dessous de 150°C pour TiO<sub>2</sub>\_P25, à la désorption de molécules d'eau physisorbées en surface. On note respectivement une perte de 0,2%, 0,3% et 1,8% d'eau de surface pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh, AKP-30, et TiO<sub>2</sub>\_P25. Au-delà de ces températures, il n'y a plus de perte de masse pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Sur les courbes de AKP-30 et TiO<sub>2</sub>\_P25, on enregistre un second palier (très peu marqué) que nous avons attribué à la désorption des groupements hydroxyles (-OH) chimisorbés de surface. Toutes ces pertes de masse ont été identifiées avec précision en nous aidant des courbes de dérivée première (*Annexe 1*).

Le *Tableau IV-1* donne une estimation (en %) des masses de -OH perdues, ainsi que leurs équivalents en terme de densités de sites par unité de surface. La conversion a été réalisée en appliquant l'équation ci-dessous :

$$\sigma_{OH} = \frac{\% \times N_A}{100 \times M_{OH} \times SS} \quad (IV-1)$$

Où N<sub>A</sub> est le nombre d'Avogadro (6,022.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>), M<sub>OH</sub> la masse molaire de -OH (17 g/mol) et SS la surface spécifique (nm<sup>2</sup>/g).

*Tableau IV-1 : estimation de la densité de sites -OH par unité de surface (sites/nm<sup>2</sup>), à partir de la perte de masse de OH enregistrée.*

	m <sub>tot</sub> (mg)	Perte de OH (%)	σ <sub>OH</sub> (sites/nm <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub> _325mesh	300	-	-
AKP-30	200	0,1	5,3
TiO <sub>2</sub> _P25	70	0,7	4,9

Les résultats de l'ATG nous montrent une présence avérée de groupements -OH à la surface de TiO<sub>2</sub>\_P25 et de AKP-30. La perte de masse totale enregistrée pour TiO<sub>2</sub>\_P25, ainsi la densité de -OH estimée, sont en parfait accord avec les données de la littérature<sup>1,19</sup>. Pour AKP-30, on obtient une valeur de sites par nm<sup>2</sup> environ deux fois plus faible que celle prédite par Pagnoux et al.<sup>20</sup> (10 -OH/nm<sup>2</sup>), suite à la modélisation de la courbe de potentiel zêta du matériau. Cet écart nous interroge sur la possibilité d'une perte de masse supplémentaire qui se produirait éventuellement au-delà de 500°C. Comparé à TiO<sub>2</sub>\_P25, ce matériau ayant la surface la moins acide des deux possède le plus de -OH de surface, comme pour indiquer qu'il s'agit de -OH de nature différente.

Dans le cas de TiO<sub>2</sub>\_325mesh, l'absence d'un second palier de perte de masse (sur la gamme de température étudiée), traduit selon nos analyses soit une absence quasi-totale de -OH à la surface du matériau soit une présence de -OH fortement liés, de sorte qu'ils nécessitent beaucoup plus d'énergie (température plus élevée) pour être désorbés. Nous n'avons malheureusement pas trouvé d'informations dans la littérature qui nous permettrait de consolider ou infirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Ce qu'il faut garder à l'esprit est que si la première hypothèse est consolidée (absence de -OH en surface), elle pourrait appuyer la thèse de la présence d'impuretés de surface, pour justifier le comportement acide de ce matériau en milieu aqueux. Elle remettrait aussi en cause l'hypothèse relative à la déprotonation de la surface du matériau et nous interrogerait sur le mécanisme réel à l'origine de cette charge de surface et des effets qui en découlent du point de vue de la RMN.

#### IV.2.5. Analyse infrarouge (IR)

Pour tenter d'élucider la question relative à l'absence de -OH à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh et à la présence potentielle d'impuretés de surface, nous avons fait des mesures de spectres infrarouge (IR). Ces mesures ont été étendues aux deux autres matériaux à la fois pour les comparer à TiO<sub>2</sub>\_325mesh et pour les comparer entre eux. Les spectres IR ont été acquis en mode transmission, avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker, Vertex V70), sur une plage de nombres d'onde allant de 350 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Le TiO<sub>2</sub>\_325mesh a été dilué avec du KBr suivant un ratio de 1:1000 d'oxyde contre un ratio de 1:100 pour TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30 pour faciliter la mise en forme des pastilles (le KBr est transparent dans l'infrarouge).

La [Figure IV-5](#) représente les spectres IR obtenus pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh (rouge), AKP-30 (bleu) et TiO<sub>2</sub>\_P25 (vert). L'attribution des bandes d'adsorption pour chacun de ces matériaux a été faite en nous aidant des données de la littérature<sup>11,21-25</sup>. Sur le spectre de TiO<sub>2</sub>\_P25, la bande d'adsorption fine et intense, centrée à 625 cm<sup>-1</sup>, est caractéristique des vibrations d'élongation (*stretching* en anglais) associées aux liaisons Ti-O et O-Ti-O. Quant aux bandes fines et faibles à 1625 cm<sup>-1</sup> et large et forte à 3408 cm<sup>-1</sup>, elles sont la signature respectivement des vibrations

de déformation (*bending en anglais*) et d'élongation des liaisons -OH issues de l'adsorption de molécules d'eau à la surface du matériau.

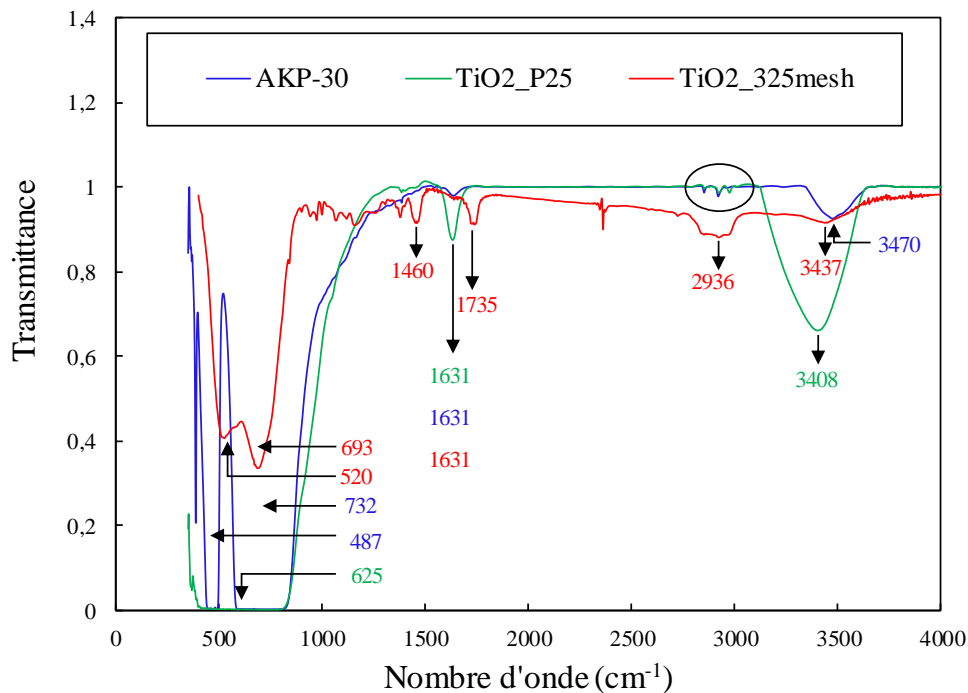


Figure IV-5 : Spectres infrarouge en transmittance de  $TiO_2$ \_325mesh, AKP-30 et  $TiO_2$ \_P25

Pour AKP-30, on retrouve des bandes d'adsorptions similaires avec respectivement à 487 et 732  $cm^{-1}$ , les vibrations de déformation et d'élongation des unités  $AlO_6$  et  $AlO_4$ . Au-delà de ces nombres d'onde, on observe des bandes de vibration de déformation et d'élongation respectivement à 1631 et à 3470  $cm^{-1}$  qui correspondent aussi aux groupements -OH de surface.

Dans le cas de  $TiO_2$ \_325mesh, on constate pour commencer que le spectre IR est plus complexe que ceux des de  $TiO_2$ \_P25 et AKP-30, avec la présence d'un plus grand nombre de bandes d'adsorption. À 520 et 693  $cm^{-1}$ , on retrouve les bandes d'adsorption caractérisant respectivement la déformation de O-Ti-O et l'élongation de Ti-O et à 1631 et 3437  $cm^{-1}$  celles correspondant à la déformation et l'élongation des -OH de surface. Au-delà de ces bandes classiques, on note la présence de bandes d'adsorption à 1460 et 2936  $cm^{-1}$  attribuables aux vibrations de déformations et d'élongation de C-H et d'une bande à 1735  $cm^{-1}$  traduisant les vibration d'élongation de liaisons C=O. Ces bandes marquent, comme il est assez fréquent de le rencontrer pour l'anatase, la présence d'impuretés organiques à la surface de ce matériau<sup>23,25</sup>.

Lorsqu'on s'attarde un instant la largeur des bandes d'adsorption caractérisant les -OH de surface, centrées à 3408  $cm^{-1}$  pour  $TiO_2$ \_P25, à 3437  $cm^{-1}$  pour  $TiO_2$ \_325mesh et à 3470  $cm^{-1}$

pour AKP-30, on constate que les trois bandes se superposent et que celle de TiO<sub>2</sub>\_P25 (très large) englobe les deux autres. Cette observation confirme le fait que TiO<sub>2</sub>\_P25 a, à sa surface, d'autres types de -OH en plus de ceux rencontrés à la surface de AKP-30 et TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Bien que nous ne soyons pas en mesure de d'identifier avec précision la nature de ces différents -OH de surface, on dispose désormais d'un élément qui pourrait justifier que AKP-30 soit moins acide que TiO<sub>2</sub>\_P25 malgré sa densité plus élevée de -OH de surface.

De façon générale, ces résultats attestent de la présence effective de groupements -OH à la surface de TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30. Ils rejoignent les conclusions découlant des mesures d'ATG et viennent en appui à l'hypothèse selon laquelle l'ionisation de ces -OH de surface est le mécanisme principal d'acquisition de charge de surface pour ces matériaux. Pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh, on détecte des -OH de surface là où on n'en voyait pas par ATG, ainsi que des impuretés organiques. L'absence de perte de -OH sur les courbes ATG pourrait être due comme on l'imaginait à l'insuffisance de l'énergie fournie à ce matériau à la température maximale de 500°C utilisée ici.

#### **IV.2.6. Bilan des propriétés de surface**

À ce stade de notre étude, nous disposons d'un certain nombre d'informations sur l'état de surface, en milieux aqueux, des matériaux qui nous intéressent. Nous savons entre autres que les particules de AKP-30 et TiO<sub>2</sub>\_P25 sont chargées positivement respectivement en dessous de pH = 9,3 et 6,8 et négativement au-delà. Les mécanismes à la base des effets observés pour ces deux matériaux sont totalement dus à l'ionisation des groupements -OH de surface, avec des densités de 5,3 et 4,9 -OH/nm<sup>2</sup>.

Pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh, la surface est toujours négative sur la plage de pH étudiée, avec une plus faible quantité de -OH (non détectés par les mesures en ATG sur la plage de température étudiée) comparé TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30. D'après les résultats de l'infrarouge, on a aussi à la surface de ce matériau, des impuretés organiques de type C=O qui selon nous, contribuent fortement à sa charge de surface en milieu aqueux.

#### **IV.3. Sensibilité de la vitesse de relaxation longitudinale aux effets de pH sur la charge de surface**

Dans ce paragraphe, nous proposons de faire des études par RMN consistant à suivre conjointement en fonction du pH, l'évolution des temps de relaxation T<sub>1</sub> de <sup>23</sup>Na et <sup>81</sup>Br, qui sont les cations et anions de notre électrolyte. À travers cette étude, nous examinerons la sensibilité de la réponse RMN de ces noyaux quadripolaires à la modification du pH du milieu.

Nous discuterons aussi les mécanismes les plus probables (du point de vue de leur propriétés chimiques et électromagnétiques) susceptibles d'expliquer les effets observés.

#### IV.3.1. Préparation des échantillons

Afin de mener à bien cette étude, nous avons préparé, à partir de chaque oxyde, une série d'échantillons (mélanges solide/liquide) en faisant varier le pH du milieu. Les conditions expérimentales (concentration en solide, durée d'agitation) ont été choisies de sorte que les quantités de  $H^+$  ou de  $OH^-$  rajoutées soient suffisantes pour modifier de façon significative la charge de surface des oxydes et que le système soit aussi à l'équilibre au moment de la mesure. Les figures de l'*Annexe 2* montrent les résultats obtenus pour des systèmes pour lesquels l'une ou/et l'autre de ces conditions n'était pas remplie.

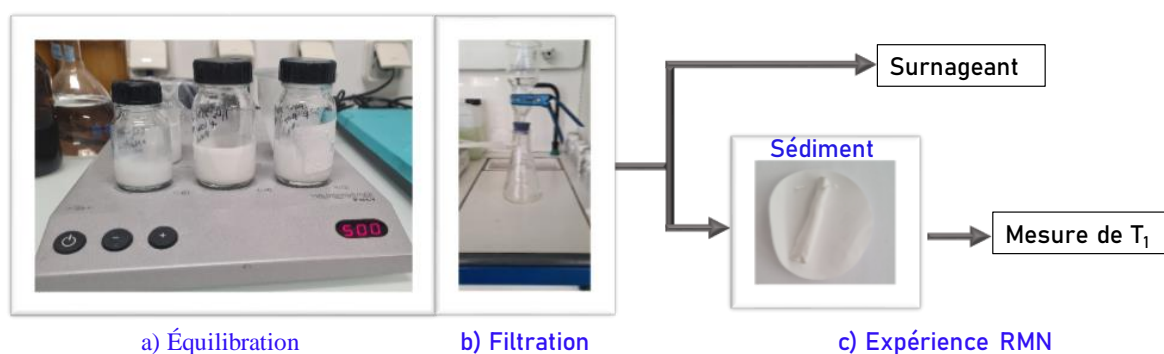


Figure IV-6 : Protocole expérimental

En pratique, une gamme de solutions à pH ( $pH_0$ ) variant de 2,33 à 12 a été préparée en dissolvant la quantité adéquate de NaBr pour avoir une concentration de 1M (Sigma Aldrich), et en ajustant les pH acide et basique avec respectivement du HBr et du NaOH. Ces solutions ont ensuite été mélangées avec les oxydes, de sorte à avoir chaque fois une teneur en solide (W) de 3% en masse (0,03 gramme de solide par gramme de solution). Le *Tableau IV-1* indique pour chaque matériau, les masses nécessaires pour avoir une concentration de 3% en masse de solide dans les mélanges.

Tableau IV-2 : masse totale d'échantillon et d'oxyde calculée pour avoir une concentration de 3% en solide du mélange

	TiO <sub>2</sub> _P25	TiO <sub>2</sub> _325mesh	AKP-30
masse totale (g)	16	41,66	41,6
masse de solide (g)	0,5	1,25	1,25

Chaque jeu d'échantillons a été mis sous agitation à une vitesse de 500 rpm pendant au moins 20h. Nous avons vu dans la littérature<sup>26</sup> que c'était la durée minimum au bout de laquelle ces

mélanges oxydes-solutions aqueuses atteignaient l'équilibre. Nous avons tout de même vérifié la cinétique pour nos matériaux, en étudiant l'impact de la durée du temps d'équilibration sur la réponse RMN. Les mélanges concernés ont été agités pendant 1h, 3h et 20h.

Après l'étape d'équilibration, le pH de chaque mélange ( $\text{pH}_{\text{mix}}$ ) a été mesuré avant qu'il ne soit filtré. Nous avons ensuite mesuré les temps de relaxations  $T_1$  sur les sédiments transvasés dans des tubes RMN en quartz, de 10 mm de diamètre (Figure IV-6). Les valeurs de  $T_1$  ont été converties en vitesses de relaxation  $R_1$  et reportées sur des courbes en fonction du pH.

Dans ce protocole, on fait l'hypothèse que la concentration en ions des mélanges ainsi que le pH restent constants avant et après filtration (dans le sédiment) et que l'équilibre établie avant filtration est aussi maintenue après filtration. La teneur en solide (W) réelle des échantillons analysés est celle du sédiment. Contrairement aux mesures de potentiel zêta effectuées à 0,01 et 0,1 mol/L d'ions sur des suspensions colloïdales, on est donc dans des conditions extrêmes de concentration en ions et en solide.

Après l'étape de filtration, il était difficile pour nous de connaître avec précision, le ratio W (g/mL) effectif dans les sédiments analysés. Nous avons toutefois pris le soin de peser les sédiments, afin de nous assurer d'analyser des série d'échantillons avec des teneurs en solide quasi-identiques. Les légères variations en masses observées d'un échantillon à un autre (Annexe 3), ont été considérées comme négligeables. En faisant une estimation des teneurs en solide (W) à partir des masses de sédiments pesés, nous avons en moyenne environ 41, 72 et 86% massique en solide respectivement pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et AKP-30. Le détail de ce calcul est donné en Annexe 4.

Les mesures de pH ont été réalisées avec un pH-mètre de type Mettler Toledo sevenCompact S210. Avant toute utilisation, celui-ci a été calibré avec des solutions de référence acide, neutre et basique, de pH respectifs 4,01, 7, 9,21. La précision sur les valeurs de pH mesurées était de  $\pm 0,02$ .

### IV.3.2. Cinétique d'équilibre des mélanges oxyde/solutions aqueuses

L'étude de la cinétique a consisté à suivre l'évolution du pH et des temps de relaxation  $T_1$  de  $^{23}\text{Na}$  pour  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et de  $^{81}\text{Br}$  pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et AKP-30, pour des durées d'agitation de 1h, 3h et 20h. Ces mesures ont été réalisées sur des systèmes à pH naturels. À ces pH, les ions  $\text{Na}^+$  sont préférentiellement adsorbés pour  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  alors que l'adsorption de  $\text{Br}^-$  est prédominante pour AKP-30 et  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  ( $\text{pH}_{\text{naturel}} < \text{PCN}$ ).

Tableau IV-3 : temps de relaxation  $T_1$  de  $^{81}\text{Br}$  (pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{AKP-30}$ ) et de  $^{23}\text{Na}$  (pour  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ ) dans les mélanges, pour des temps d'équilibre de 1h, 3h et 20h.

$\text{TiO}_2\text{-P25}$				$\text{TiO}_2\text{-325mesh}$				$\text{AKP-30}$			
temps	1h	3h	20h	temps	1h	3h	20h	temps	1h	3h	20h
pH	5,4	5,6	5,8	pH	5,7	5,7	5,8	pH	6,9	6,6	6,8
$T_{1, \text{mix}}$ (ms)	0,48	0,48	0,48	$T_{1, \text{mix}}$ (ms)	12,4	12,2	12,2	$T_{1, \text{mix}}$ (ms)	0,38	0,38	0,40

Le Tableau IV-3 donne l'évolution du pH et de  $T_1$  des mélanges ( $T_{1, \text{mix}}$ ) pour les trois temps d'équilibre (1h, 3h, 20h) étudiés. De façon générale, les  $T_{1, \text{mix}}$  et les pH restent quasi-inchangés au-delà de 1h. Tout semble indiquer que l'équilibre est déjà atteint au bout de 1h d'agitation. Même si nous avons continué à travailler avec des temps d'équilibre de 20h, il n'y aurait donc que très peu d'inconvénients à réduire ce temps (du point de vue de la RMN).

#### IV.3.3. Sensibilité de la réponse RMN de $^{23}\text{Na}$ et de $^{81}\text{Br}$ aux effets de pH

Afin de distinguer la contribution à la relaxation de l'électrolyte pur, de celle due à la présence des particules d'oxyde dans le milieu, nous avons fait des mesures de  $T_1$  sur une solution de  $\text{NaBr-1M}$ , en fonction du pH. La courbe ainsi obtenue nous a servi de référence dans nos analyses et interprétations.

Les résultats obtenus pour la référence, ainsi que ceux des mélanges oxydes-solution aqueuse sont présentés ci-après. Les vitesses de relaxation  $R_1$  de  $^{23}\text{Na}$  et de  $^{81}\text{Br}$  dans l'électrolyte pur sont indépendantes du pH (Figure IV-7 et Figure IV-8). Cela reflète le fait que la variation du pH ne modifie pas de façon significative l'EFG intrinsèque (généralisé par leur nuage électronique) que subissent ces noyaux dans l'électrolyte pur.

Si on s'intéresse maintenant à l'évolution de la vitesse de relaxation ( $R_1$ ) de  $^{23}\text{Na}$ , induite par l'ajout des particules d'oxyde dans le milieu (Figure IV-7), on remarque de façon générale :

- Pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  : des valeurs faibles de  $R_1$  (très proches de celle de  $\text{NaBr-1M}$ ) aux pH les plus acides ( $\text{pH} < 5,4$ ) et une augmentation progressive au-delà.
- Pour  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  : une augmentation progressive de  $R_1$ , sur toute la gamme de pH étudiée, avec les valeurs les plus faibles aux pH acides.
- Pour  $\text{AKP-30}$  : les valeurs les plus faibles de  $R_1$  aux pH plus acides ( $\text{pH} \approx 7$ ) et une augmentation significative au-delà.



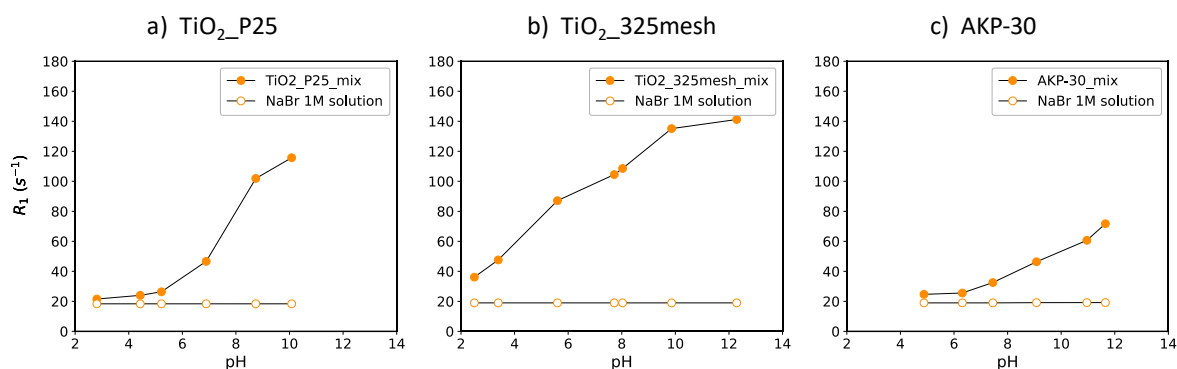


Figure IV-7 : Évolution des vitesses de relaxation longitudinale du  $^{23}Na$  en fonction du pH, pour les mélanges contenant a)  $TiO_2\_P25$ , b)  $TiO_2\_325mesh$  et c)  $AKP-30$ . Mélanges = ● et  $NaBr-1M$  pur = ○.

En ce qui concerne la relaxation de  $^{81}Br$  dans les mélanges (Figure IV-8), nous pouvons aussi faire les constats suivants :

- Pour  $TiO_2\_P25$  : une relaxation plus rapide dans la zone de pH acide ( $pH \approx < 7$ ) et des vitesses de relaxation  $R_1$  de l'ordre de celles de la référence au-delà.
- Pour  $TiO_2\_325mesh$  : sur toute la gamme de pH étudiée, les  $R_1$  dans les mélanges sont quasi-identiques à ceux de  $^{81}Br$  de la référence ; on aperçoit cependant un léger décollage sur les deux derniers points aux pH les plus acides.
- Pour  $AKP-30$  : une relaxation accentuée en dessous de  $pH = 10$  (approximativement) et beaucoup plus faible (comparable à  $R_1$  dans  $NaBr-1M$ ) au-delà.

En terme de processus relaxation (tendance des courbes, ordre de grandeur des  $R_1$ , pH de décollage de la relaxation), ces résultats montrent pour chaque ion, une signature spécifique selon l'oxyde. De prime abord, il s'agit là de la preuve de la sélectivité de la réponse RMN de  $^{23}Na$  et de  $^{81}Br$  vis-à-vis de la nature des oxydes étudiés. L'allure des courbes semble de plus reproduire des tendances générale d'adsorption, similaires à celle prédites par les mesures de potentiel zêta, avec des spécificités intéressantes exacerbées par la RMN pour  $TiO_2\_325mesh$ .

Pour  $TiO_2\_P25$  et  $AKP-30$ , les pH pour lesquelles la relaxation de  $^{23}Na$  est plus rapide, correspondent à leurs zones de potentiels zêta négatifs (adsorption de  $Na^+$ ) alors que la relaxation de  $^{81}Br$  est plus rapide dans les zones de charge de surface positives (adsorption de  $Br^-$ ).

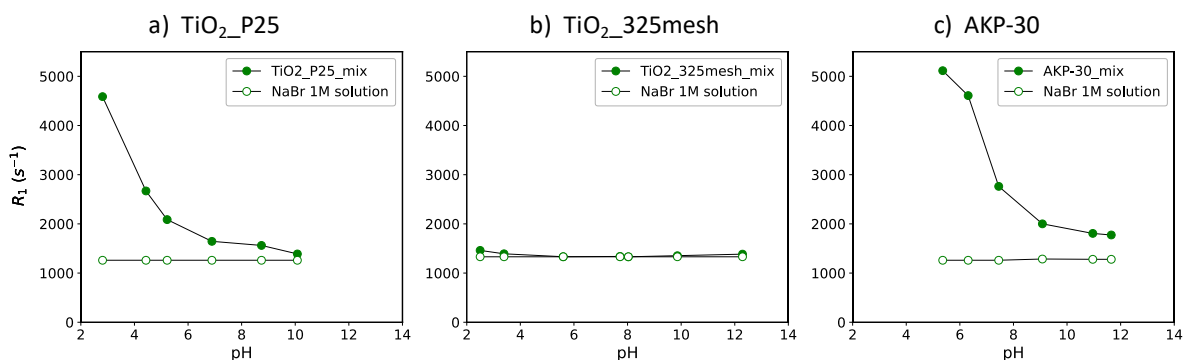


Figure IV-8 : Évolution des vitesses de relaxation longitudinale du  $^{81}Br$  en fonction du pH, pour les mélanges contenant a)  $TiO_2\_P25$ , b)  $TiO_2\_325mesh$  et c)  $AKP-30$ . Mélanges = ● et  $NaBr-1M$  pur = ○.

Pour  $TiO_2\_325mesh$ , les valeurs de  $R_1$  pour  $^{81}Br$  sont quasi-identiques à la référence (1<sup>ère</sup> spécificité), comme pour indiquer une affinité quasi-inexistante de ces ions avec les particules (quasiment pas d'adsorption de  $Br^-$ ). Quant aux valeurs de  $R_1$  pour  $^{23}Na$ , leur augmentation continue (2<sup>ème</sup> spécificité) pointe la forte affinité de ces ions avec les sites négatifs de surface, sur toute la gamme de pH étudiée. Ce résultat nous interroge aussi, du fait que cette courbe ne stagne pas à  $pH \approx 6$  comme celle du potentiel zêta.

Lorsqu'on fait la correspondance entre la technique de potentiel zêta et la RMN, la prédominance de l'adsorption de l'un ou l'autre de ces ions se traduit par une accentuation des phénomènes de relaxation (augmentation de  $R_1$ ) dans la zone de pH adéquate. À la source, on retrouve des mécanismes similaires à ceux décrits au chapitre précédent (interactions quadripolaires aux interfaces, échange rapide entre sites), avec des contraintes supplémentaires liées à la modification de pH. Nous aborderons ces questions dans un paragraphe dédié.

#### IV.3.4. Discussion : courbes de $R_1$ versus potentiel zêta

La concordance quasi-parfaite des tendances des courbes d'évolution de  $R_1$  avec celles du potentiel zêta pour  $TiO_2\_P25$  et  $AKP-30$ , témoigne de la capacité de la RMN à donner une description fiable des interactions ions-surface se tenant aux interfaces oxyde/solution aqueuse dans ces systèmes. En suivant séparément la réponse des anions ( $Br^-$ ) ou des cations ( $Na^+$ ), on identifie comme attendu, la zone de prédominance des charges positives ou négatives de surface et donc leur contribution aux phénomènes d'interface (adsorption préférentielle de  $Br^-$  ou  $Na^+$ ). On montre ainsi qu'à la surface de  $TiO_2\_P25$  et d'  $AKP-30$ , tout ou partie des groupes  $-OH$  de surface ont un caractère amphotère ; ils passent en effet d'un état de protonation en milieu acide (adsorption préférentiel de  $Br^-$ ) à un état de déprotonation (adsorption préférentiel de  $Na^+$ ) en

milieu basique. Ce résultat fait de la RMN en général et du protocole que nous proposons en particulier, un outil supplémentaire intéressant à combiner aux mesures de potentiel zêta.

Pour le  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, il y a lieu d'attirer l'attention sur le fait la courbe de potentiel zêta obtenue avec du NaBr à 0,1 M comme électrolyte, est différente de celle présentée au chapitre précédent, pour un électrolyte de  $\text{NaNO}_3$  à 0,01M (Figure IV-9). Ceci est une illustration parfaite de l'influence que peuvent avoir la nature de l'électrolyte et la force ionique du milieu sur cette grandeur. Alors que la courbe obtenue avec  $\text{NaNO}_3$  à 0,01M prédit une diminution continue du potentiel zêta (de plus en plus négatif) avec la basification du milieu, celle avec NaBr à 0,1M annonce des valeurs de potentiel zêta quasi-constantes au-delà d'un pH égal à 6, avec une magnitude beaucoup plus faible. Ce phénomène très connu et décrit dans la littérature, est expliqué par le fait qu'à faible concentration, les ions sont totalement solvatés par la grande quantité de molécules de solvant présentes dans le milieu. Leur charge positive est écrantée et donc leurs propriétés intrinsèques masquées, de sorte que vis – à – vis des particules chargées, ils se comportent comme des charges ponctuelles. À concentration élevée, le déficit en molécule d'eau dans le milieu entraîne la désolvatation partielle des ions, avec pour conséquence la révélation de leurs propriétés intrinsèques une fois aux interfaces<sup>10,27</sup>.

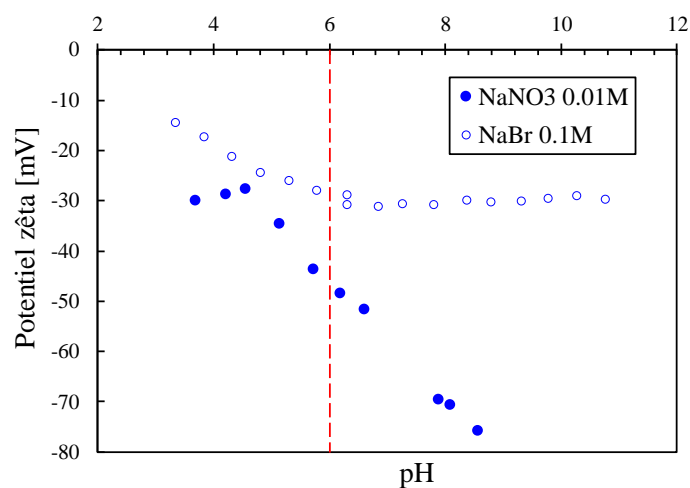


Figure IV-9 : Courbes d'évolution du potentiel zêta de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh en fonction du pH. Les cercles ouverts correspondent à la courbe obtenue avec NaBr à 0,1M comme électrolyte et les cercles pleins avec un électrolyte de  $\text{NaNO}_3$  à 0,01M.

Si nous nous intéressions dans notre étude exactement aux mêmes aspects de l'état de surface que dans les mesures de potentiel zêta, la courbe d'évolution de  $R_1$  obtenue pour  $\text{Na}^+$  devrait se stabiliser à  $pH \approx 6$  puisqu'on travaille à une concentration en ions dix fois plus élevée que celle de la courbe de potentiel zêta obtenus à 0,1 mol/L de NaBr. Contrairement à cela, on a une

augmentation continue de la courbe qui laisse croire à une augmentation de la proportion d'ions adsorbés avec la basification du milieu. Cette tendance est typique de l'évolution de la charge nette superficielle ( $\sigma_0$ ) avec la force ionique. Il est en effet connu que la charge nette superficielle ( $\sigma_0$ ) s'accroît avec la force ionique, ce qui entraîne une adsorption de plus en plus marquée de contre-ions aux interfaces (dans la limite de la capacité d'adsorption du matériau)<sup>27</sup>. Du point de vue de la relaxation, on diminue donc la fraction d'ions libres tout en augmentant la vitesse de relaxation longitudinale moyenne mesurée. En séparant les contributions des anions et des cations, nous sondons donc indirectement l'évolution de la charge nette superficielle  $\sigma_0$  qui est une information complémentaire au potentiel zêta.

Ce suivi indirect par RMN de l'évolution de  $\sigma_0$  en fonction du pH dans des conditions extrêmes, (1 mol/L de NaBr, mesures sur sédiments) décrit pour cet échantillon un état de surface quasi-identique comparé à celui donné par la courbe de potentiel zêta obtenue avec  $\text{NaNO}_3$  à 0.01M. Mieux, il nous procure une information supplémentaire à laquelle nous n'avons pas accès avec les mesures de potentiel zêta. La séparation des contributions nous permet en effet de nous rendre compte que les charges positives (via l'adsorption des ions  $\text{Br}^-$ ) de surface ne contribuent quasiment pas à la charge négative globale obtenue par les mesures de potentiel zêta, sur toute la gamme de pH étudiée. On montre à travers notre étude que les  $-\text{OH}$  détectés à la surface de ce matériau sont de nature purement acide puisqu'ils ne semblent pas se protoner pour créer des sites d'adsorption positifs de surface, même à pH très acide. Le potentiel zêta négatif mesuré est donc intrinsèquement due aux sites négatifs de surface. Dans cette seconde configuration, la RMN se présente comme un outil complémentaire aux mesures de potentiel zêta, pour une description fiable et plus détaillée de l'état de charge des oxydes en milieu aqueux, même dans des conditions extrêmes de concentrations en ions et en solide.

#### **IV.3.5. Mécanisme sous-jacents de la relaxation induite par la modification du pH**

Comme annoncé ci-dessus, les mécanismes qui gouvernent la relaxation induite par le pH dans les systèmes que nous étudions, relèvent principalement de l'échange rapide entre les sites de surface et le liquide libre et de l'interaction quadripolaire que subissent ces ions aux interfaces. Pour que l'explication soit complète, il faut toutefois prendre en compte un certain nombre de spécificités qui découlent de la modification du pH, en terme de propriétés chimiques et électromagnétiques de  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$ .

Du point de vue des propriétés chimiques de surface, nous avons vérifié en nous basant sur l'hypothèse de l'ionisation des groupements -OH, que la charge de surface des oxydes (en milieu aqueux) était dépendante du pH du milieu. La protonation des -OH conduisait à la création de groupements positifs  $M - OH_2^+$  et la déprotonation, à la création de groupements négatifs  $M - O^-$  à la surface des oxydes. Nous avons aussi vu à travers les expériences de potentiel zêta qu'une augmentation de la charge négative de surface traduisait l'augmentation des sites  $M - O^-$  (accentuation de l'adsorption de  $Na^+$ ) et qu'une augmentation de la charge négative reflétait une augmentation des sites  $M - OH_2^+$  (accentuation de l'adsorption de  $Br^-$ ). En prenant donc en compte uniquement le mécanisme d'échange rapide, la vitesse de relaxation moyenne mesurée en fonction du pH augmente (acide pour  $Br^-$  et basique pour  $Na^+$ ) puisque la fractions d'ions adsorbés devient de plus en plus importante devant celle des ions libres.

Au-delà de cet aspect purement chimique qui revient couramment dans la littérature, il est pertinent de regarder l'influence de l'augmentation de ces sites de surface (positifs et négatifs) sur les valeurs caractéristiques de l'interaction quadripolaire ( $\langle C_Q^2 \rangle$ ,  $\tau_c$ ,  $\eta$ ) ressentie par  $^{23}Na$  et  $^{81}Br$ . Si on peut faire facilement l'hypothèse que les temps de corrélation ( $\tau_c$ ) de ces noyaux et leurs paramètres d'asymétrie ( $\eta$ ) restent constants quel que soit le pH, il est difficile d'imaginer que l'EFG, qui est induit par les charges électriques des particules et leur fluctuation soient toujours les mêmes quel que soit la densité de charges (positives ou négatives) de surface. Concrètement, nous pensons que l'EFG généré au niveau de l'un ou l'autre de ces noyaux ne sera pas exactement le même en présence de 10 charges et de 100 charges (+ ou -) par exemple. De façon intuitive, on s'attendrait à avoir de ce fait une intensification de l'EFG avec l'augmentation du nombre de sites, avec pour conséquence directe l'augmentation de la constante quadripolaire moyenne  $\langle C_Q^2 \rangle$ . On aurait dans ces conditions, un couplage quadripolaire plus fort avec la basification du milieu pour  $^{23}Na$  et l'acidification du milieu pour  $^{81}Br$ .

#### IV.4. Détermination des propriétés physicochimiques des oxydes étudiés par RMN

Pour aller au-delà de la description qualitative admise jusqu'à présent, nous proposons dans ce paragraphe, d'essayer de déterminer des paramètres physicochimiques caractéristiques de nos systèmes, à partir des vitesses de relaxation mesurées par RMN. Pour commencer, nous tenterons, d'accéder aux valeurs de  $pK_a$  et PCN pour chaque oxyde en modélisant les courbes des [Figure IV-7](#) et [Figure IV-8](#). Ensuite, en estimant la vitesse de relaxation longitudinale intrinsèque ( $R_{1,surf}$ ) des noyaux à la surface des différents oxydes, nous donnerons un aperçu

plus concret de la portée de l'interaction quadripolaire ressentie par les noyaux à la surface de chaque oxyde. Cette grandeur sera enfin utilisée pour accéder aux les fractions d'ions adsorbés.

#### IV.4.1. Propriétés acido-basiques de surface

À partir des données des Figure IV-7 et Figure IV-8, nous avons déduit une nouvelle série de courbes donnant l'évolution de la variation de  $R_1$  ( $\Delta R_1$ ) en fonction du pH (Figure IV-10 et Figure IV-11). Cette représentation nous a permis non seulement, de soustraire à la vitesse de relaxation mesurée dans les mélanges, la contribution liée à la relaxation intrinsèque à l'électrolyte mais aussi de manipuler une grandeur assimilable à la relaxivité (mentionnée au chapitre 3) suivant l'équation :

$$\Delta R_1 = \frac{1}{T_{1,mix}} - \frac{1}{T_{1,liq}} = P_{surf} \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) \quad (IV-2)$$

Où  $P_{surf}$  est la fraction d'ions adsorbés à la surface des particules d'oxyde chargées. Cette série de courbes a été ensuite modélisée à l'aide de l'équation de Henderson-Hasselbach modifiée<sup>28</sup> telle que :

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{\Delta R_1 - a}{b - \Delta R_1} \right) \quad (IV-3)$$

Où  $pK_a$  est la représentation logarithmique de la constante d'acidité ( $K_a$ ) des groupements de surface - en supposant qu'elle est unique -,  $a$  est la valeur de  $\Delta R_1$  à la protonation totale des sites de surface (sites acides de surface prédominants) et  $b$  est la valeur de  $\Delta R_1$  à déprotonation totale (sites basiques de surface prédominants). À l'origine, l'équation de Henderson-Hasselbach donne la dépendance du pH au  $pK_a$  et à la concentration d'un acide [HA] (exemple d'un monoacide) et de sa base conjuguée [A<sup>-</sup>] selon l'équation suivante<sup>29,30</sup> :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pK_a + \log \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (IV-4)$$

est la fraction de la base conjuguée et  $(1-\theta)$  celle de l'acide. Elle a ensuite été adaptée, pour exprimer la dépendance du pH aux paramètres RMN tels que le déplacement chimique et la relaxivité (ou vitesse de relaxation ou  $\Delta R_1$  ici). Le raisonnement à tenir, consiste à considérer le paramètre mesuré comme la somme de deux contributions dont l'une correspondant à l'état de prédominance de l'espèce acide et l'autre à l'état de prédominance de la base conjuguée, pondérés par leurs fractions respectives. Pour  $\Delta R_1$  par exemple, on aurait alors une équation de la forme :

$$\Delta R_{1,mesuré} = \Delta R_{1,acide} \times (1 - \theta) + \Delta R_{1,base} \times \theta \quad (IV-5)$$

D'où

$$\theta = \frac{\Delta R_1 - \Delta R_{1,acide}}{\Delta R_{1,base} - \Delta R_{1,acide}} \quad (IV-6)$$

L'équation (IV-3) est obtenue en substituant  $\theta$  dans l'équation (IV-4) et en réarrangeant l'équation qui en découle. Nous avons écrit ces équations pour  $\Delta R_1$  en nous inspirant de celles écrites dans la littérature<sup>30,31</sup>, pour les déplacements chimiques. Les couples acido-basiques considérés dans la modélisation  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  sont respectivement  $M - \text{OH}/M\text{O}^-$  et  $M - \text{OH}_2^+/M - \text{OH}$ .

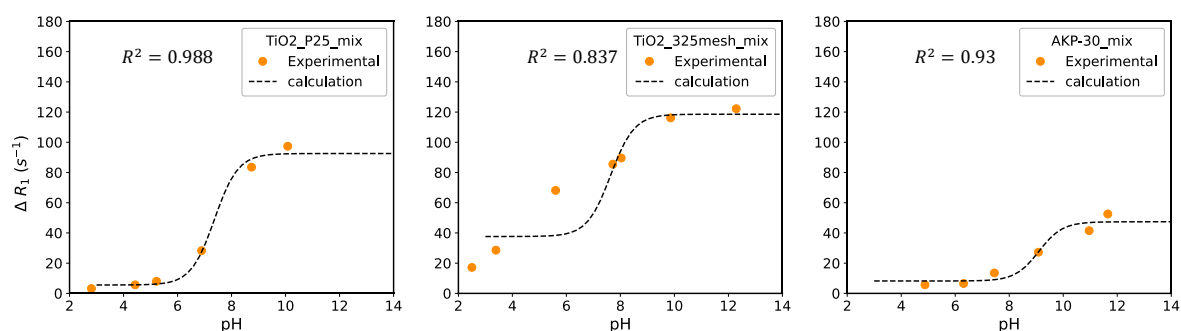


Figure IV-10 : Évolution de la variation de la vitesse de relaxation longitudinale de  $^{23}\text{Na}$  ( $\Delta R_1$ ) en fonction du pH du milieu, pour a)  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et c)  $\text{AKP-30}$ . Courbes expérimentales : ● et courbes calculés : -----

La modélisation a été faite par la méthode des moindres carrés, en optimisant les valeurs des paramètres a, b et  $\text{pK}_a$ , à l'aide d'un programme écrit en langage python (interface spyder).

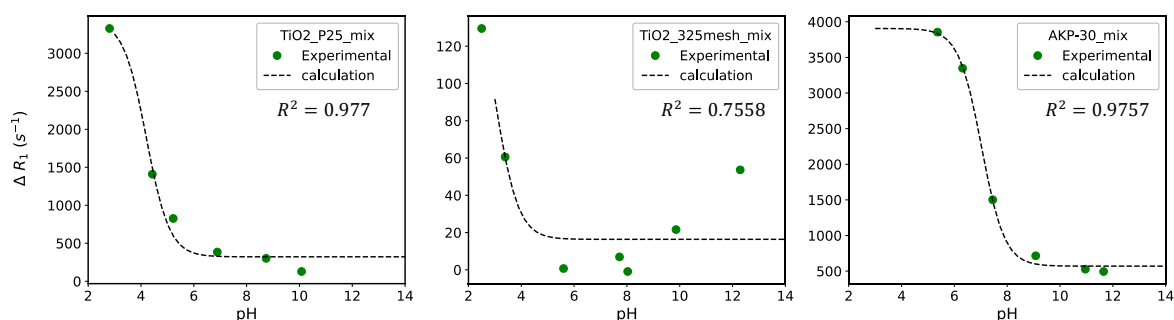


Figure IV-11 : Évolution de la variation de la vitesse de relaxation longitudinale de  $^{81}\text{Br}$  ( $\Delta R_1$ ) en fonction du pH du milieu, pour a)  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et c)  $\text{AKP-30}$ . Courbes expérimentales : ● et courbes calculés : -----

L'équation (IV-3) donne une modélisation acceptable des courbes de TiO<sub>2</sub>\_P25 et de AKP-30, tant pour le <sup>23</sup>Na (Figure IV-10-a et c) et le <sup>81</sup>Br (Figure IV-11-a et c). Cela est attesté par les valeurs du coefficient de régression R<sup>2</sup> respectivement de 0,988 et de 0,93 pour <sup>23</sup>Na et de 0,977 et 0,957 pour <sup>81</sup>Br (valeurs proches de 1). Pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh, l'équation ne modélise ni les courbes de <sup>23</sup>Na ni celle de <sup>81</sup>Br. On le voit à travers la faiblesse des coefficients R<sup>2</sup> de 0,837 et de 0,7558 respectivement pour <sup>23</sup>Na et <sup>81</sup>Br. Cela nous conforte dans notre argumentation selon laquelle l'ionisation des -OH de surface n'est pas le mécanisme unique qui régit la réactivité de ce matériau vis-à-vis des ions Na<sup>+</sup> aux interfaces. Comme mécanisme d'acquisition de charge, nous pensons à un mécanisme collaboratif auquel participeraient à la fois les -OH de surface détectés en infrarouge et les impuretés de surface de type C=O.

Le Tableau IV-4 regroupe les valeurs des paramètres optimisés (*a*, *b*, pK<sub>a</sub>) à l'aide de l'équation (IV-3) pour TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30. À partir des pK<sub>a</sub> caractéristiques de la protonation (pK<sub>a1</sub>) et de la déprotonation (pK<sub>a2</sub>) des groupements -OH de surface, nous avons calculé les PCN équivalents à l'aide de l'équation :

$$PCN_{rnm} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (IV-7)$$

Ces PCN<sub>rnm</sub> déduits sont reportés dans le tableau ainsi que ceux obtenus par les mesures de potentiel zêta pour les systèmes à 0,1M de NaBr, chargés à 3% en oxyde (PCN<sub>zeta</sub>) en vue de comparaison.

*Tableau IV-4 : Paramètres optimisés lors de la modélisation des courbes d'évolution de R<sub>1</sub> en fonction du pH, à l'aide de l'équation modifiée de Henderson-Hasselbach<sup>28</sup>. Valeurs de PCN<sub>rnm</sub> calculés à partir des pK<sub>a</sub> optimisés (comparés aux PCN<sub>zeta</sub>), caractérisant la basicité (pK<sub>a1</sub>, adsorption de Br<sup>-</sup>) et l'acidité (pK<sub>a1</sub>, adsorption de Na<sup>+</sup>) de la surface.*

Noyaux	Paramètres	TiO <sub>2</sub> _P25	AKP-30
<sup>81</sup> Br	<i>a</i> <sub>1</sub>	3436 ± 204	3906 ± 81
	<i>b</i> <sub>1</sub>	322 ± 98	570 ± 47
	<i>pKa</i> <sub>2</sub>	4,2 ± 0,1	7,2 ± 0,1
<sup>23</sup> Na	<i>a</i> <sub>2</sub>	5,6 ± 2,7	8,2 ± 3,2
	<i>b</i> <sub>2</sub>	92 ± 4	47 ± 4
	<i>pKa</i> <sub>2</sub>	7,4 ± 0,2	9,1 ± 0,3
<i>PCN</i> <sub>rnm</sub>		<b>5,8 ± 0,3</b>	<b>8,2 ± 0,4</b>
<i>PCN</i> <sub>zeta</sub>		6,8	9,3



Pour TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30, on obtient des  $PCN_{rnm}$  respectifs de 5,8 et 8,2 qui sont du même ordre de grandeur que les  $PCN_{zeta}$  (6,8 et 9,3) obtenus dans des conditions beaucoup plus diluées. Même dans ces conditions extrêmes de concentration en ions et en solide, la RMN est donc efficace pour donner des  $PCN_{rnm}$  décrivant la réalité de l'état de surface de ces oxydes. Ces résultats mettent en exergue une fois de plus, la pertinence d'utiliser le protocole développé ici comme technique alternative pour accéder aux informations de surface, dans les régimes de concentrations pour lesquels les mesures de potentiel zêta sont par exemple limités.

Les  $PCN_{rnm}$  bien que satisfaisantes, sont tout de même une unité de pH en-dessous de ceux obtenues par les mesures de potentiel zêta, pour les deux matériaux analysés. Lorsqu'on s'interroge sur les raisons pouvant justifier cette déviation, plusieurs possibilités s'offrent à nous. En premier lieu, on pourrait penser à l'erreur expérimentale que ce soit dans la mesure de pH ou même dans le protocole expérimental ; cette hypothèse semble néanmoins difficile à justifier pour deux séries d'échantillons différents et un ensemble de mesures pouvant être modélisées par notre équation modifiée. La seconde hypothèse est la suivante : le pH dans le mélange n'est pas en réalité le même que le pH après filtration dans le sédiment ; cela nous semble très peu probable mais reste à vérifier. Pour terminer, ces valeurs peuvent tout simplement décrire la réalité du système dans ces conditions extrêmes de concentration en ions et en solide. Il a été montré que le  $pK_a$  de nombreux acides organiques dépendent fortement de la force ionique du milieu, avec des différences de  $pK_a$  pouvant atteindre l'unité lorsque les ions spectateurs atteignent des concentrations de 1M ou plus. De plus, s'il existe de nombreuses études dans la littérature qui attestent de la dépendance du PCN à la force ionique<sup>9,10,12,32</sup>, très peu d'études (en notre connaissance) font état de l'influence de la concentration en solide sur ce paramètre.

Dans les deux derniers cas, l'une des façons de s'affranchir de ces incertitudes consisterait à solliciter une fois de plus la RMN, en introduisant dans le système une sonde interne de pH ou en optant pour un ion sonde de surface (autre que le <sup>23</sup>Na) qui serait aussi sonde locale de pH. Il s'agit d'espèces dont le déplacement chimique varie par exemple avec le pH du milieu analysé. Parmi les candidats potentiels nous pouvons citer les ions (ou molécules) dérivés du phosphore (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, ...) à travers la RMN du phosphore-31<sup>33</sup>, le NaF pour la RMN de fluor-19<sup>34</sup>, ou encore des acides aminés (imidazole, sérine, glycine, lysine, ...) à travers la RMN de carbone-13, de l'azote-15 ou du proton<sup>35,36</sup>.

#### IV.4.2. Vitesse de relaxation à la surface ( $R_{1,surf}$ ) et capacité d'adsorption de $TiO_2$ \_P25, $TiO_2$ \_325mesh et de AKP-30 - influence de la concentration des ions sur la relaxation

Pour estimer les fractions d'ions adsorbées, nous avons commencé par déterminer la vitesse de relaxation intrinsèque des ions lorsqu'ils sont adsorbés ( $R_{1,surf}$ ). En pratique, nous avons procédé par extrapolation à dilution infinie ( $C \rightarrow 0$ ), des séries de courbes donnant l'évolution de  $R_{1,mix}$  en fonction de la concentration en ions du milieu, pour chacun des trois oxydes.

Cette technique a déjà été employée dans la littérature sur une étude similaire, relative à l'adsorption d'ions  $Cl^-$  à la surface de matériaux cimentaires, via la RMN de  $^{35}Cl$ . En extrapolant la courbe d'évolution de  $R_1$  (versus concentration) à dilution infinie, l'auteur avait réussi à approximer la vitesse de relaxation de ce noyau quadripolaire à la surface de ces hydrates de ciments<sup>37</sup> et à en déduire les fractions d'ions adsorbés en bon accord avec des résultats obtenus à l'aide d'expérience d'adsorption classiques (Freundlich). La technique est basée sur la minimisation de la fraction d'ions libres lorsque la concentrations d'ions dans le milieu se rapproche de zéro. Dans ces conditions, la fraction d'ions adsorbés ( $P_{surf}$ ) est approximée à 1, de sorte que la vitesse de relaxation que l'on obtient soit considérée comme la valeur de  $R_1$  lorsque tous les ions sont adsorbés ( $R_{1,surf}$ ).

##### IV.4.2.a. Protocole expérimental

Le protocole mis en place pour cette étude est exactement le même que celui décrit par la [Figure IV-6](#). À la différence, le pH a été maintenu quasi-constant dans cette nouvelle configuration en variant la concentration en ion. Nous avons préparé une série d'échantillons avec des forces ioniques de NaBr variant de 0,1 à 1 mol/L et effectué des mesures de  $T_1$  sur chacun des échantillons après les étapes d'équilibration, de mesure de pH et de filtration des mélanges.

Les solutions aqueuses de NaBr à concentrations variables ont été préparées en partant d'une même solution aqueuse à pH fixé. Les masses adéquates de sel ont ensuite été pesées et dissoutes pour un volume donné de cette eau, afin d'atteindre les concentrations en ions ciblées. De faibles variations de pH d'une force ionique à une autre (après équilibration) ont été observées, que nous avons considérées comme négligeables. Les valeurs finales de pH, pour chaque force ionique étudiée, sont données en [Annexe 5](#) de ce manuscrit. Les mélanges (oxydes-solution aqueuse) ont été chargés à 3% en masse d'oxyde et les pH finaux, choisis pour être dans la zone de sensibilité de chaque matériau et pour chaque ion. Nous avons travaillé à des

pH respectifs d'environ 9,6, 6 et 10,3 pour respectivement TiO<sub>2</sub>\_P25, TiO<sub>2</sub>\_325mesh et AKP-30.

#### IV.4.2.b. Problématique liée à la relaxation de <sup>81</sup>Br

L'étude présentée ci-après a été déployée uniquement pour les ions Na<sup>+</sup>. Dans ce paragraphe, nous discutons du principal facteur qui nous a empêché de l'étendre aux ions Br<sup>-</sup>.

Comme on l'a vu au chapitre 3 de ce manuscrit, le facteur d'efficacité de d'inversion (A) est un paramètre important dans les mesures de T<sub>1</sub> par inversion-récupération. Si nous ne nous sommes pas trop attardés sur son influence dans les études précédentes, c'est parce qu'il était toujours supérieur à 0,5. Avec une telle efficacité, nous inversons toujours une partie de l'aimantation ce qui nous permettait d'avoir en sortie, des valeurs de T<sub>1</sub> auxquelles nous pouvions appliquer les règles de l'expérience d'inversion-récupération.

Au cours des expériences consistant à faire varier la concentration, nous nous sommes rendus compte que ce facteur dépendait de la concentration des espèces analysées dans le milieu. La [Figure IV-12](#) représente par exemple pour chacun des trois oxydes étudiés ici, l'évolution du facteur A pour le <sup>23</sup>Na, en fonction de la concentration en Na<sup>+</sup> du milieu. On peut voir dans tous les cas de figure, que A augmente avec la concentration. On inverse donc une plus grande partie de l'aimantation à concentration élevée qu'à concentration faible. Ce résultat nous paraît logique ; nous pensons en effet que tout est basé sur les fractions d'ions libres et adsorbés dans le milieu. Pour un même nombre de sites de surface, il est évident qu'il y a plus d'ions adsorbés à la surface à basse concentration qu'à concentration élevée. Ces ions adsorbés étant responsables de la relaxation très rapide d'une partie de l'aimantation de ces noyaux quadripolaires (de sorte que le signal résultant soit en dessous de la limite de détection, i.e. une perte de signal déjà démontrée pour <sup>23</sup>Na), plus il y en aurait, plus l'aimantation non inversée serait importante.

De plus, dans le cas du <sup>23</sup>Na, les facteurs A pour les trois oxydes sont supérieurs à 0,5 ce qui nous permet d'inverser toujours une partie de l'aimantation même à la concentration la plus faible de la série qui est de 0,1 mol/L.

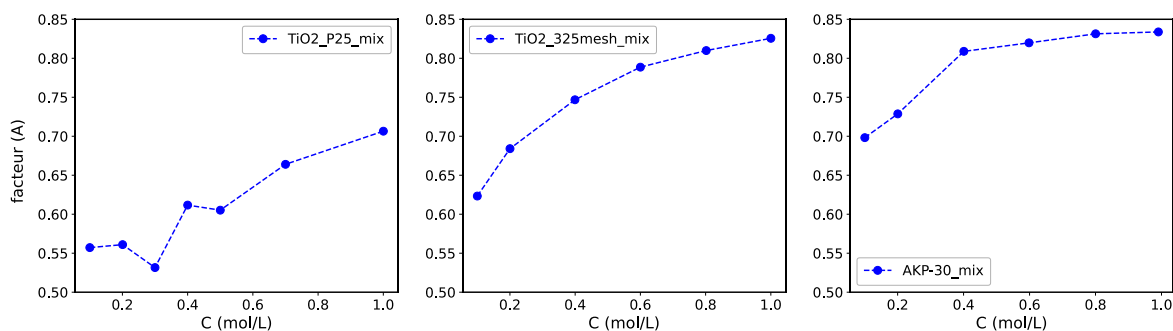


Figure IV-12 : Évolution l'efficacité de l'inversion ( $A$ ) de l'aimantation de  $^{23}\text{Na}$ , en fonction de la concentration d'ions  $\text{Na}^+$  dans le mélange.

Pour le  $^{81}\text{Br}$ , la situation est plus complexe. Si on considère pour illustration la courbe d'évolution du facteur  $A$  en fonction de la concentration ( $\text{pH} \approx 2,7$ ) pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (Figure IV-13), on se rend compte que  $A$  atteint déjà quasiment 0,5 à la concentration la plus élevée du milieu (1M). Les spectres pseudo 2D que l'on obtient dans ces conditions (Annexe 6) permettent de constater qu'on n'inverse plus d'aimantation en-dessous de 0,7 mol/L. À la concentration la plus faible de la série (0,2 mol/L) par exemple, on a un facteur d'efficacité égal à 0,31.

Cette tendance est indicatrice du fait que l'interaction quadripolaire subit par les ions  $\text{Br}^-$  aux interfaces oxyde/solution aqueuse est beaucoup plus forte que celle subie par les ions  $\text{Na}^+$ . Ce résultat n'est pas aberrant lorsqu'on se réfère aux propriétés magnétiques intrinsèques de ces noyaux. Le  $^{81}\text{Br}$  a un moment quadripolaire de 26,2 contre 10,4 pour le  $^{23}\text{Na}$  ; il est même le « plus quadripolaire » de tous les noyaux étudiés jusqu'à présent (y compris le  $^{87}\text{Rb}$  qui a un  $eQ$  de 13,35). Si on modélise tout de même les courbes de  $T_1$  obtenues, le  $T_{1,\text{mix}}$  le plus long (relaxation la plus lente) que nous obtenons est de 206  $\mu\text{s}$  à 1 mol/L contre une valeur

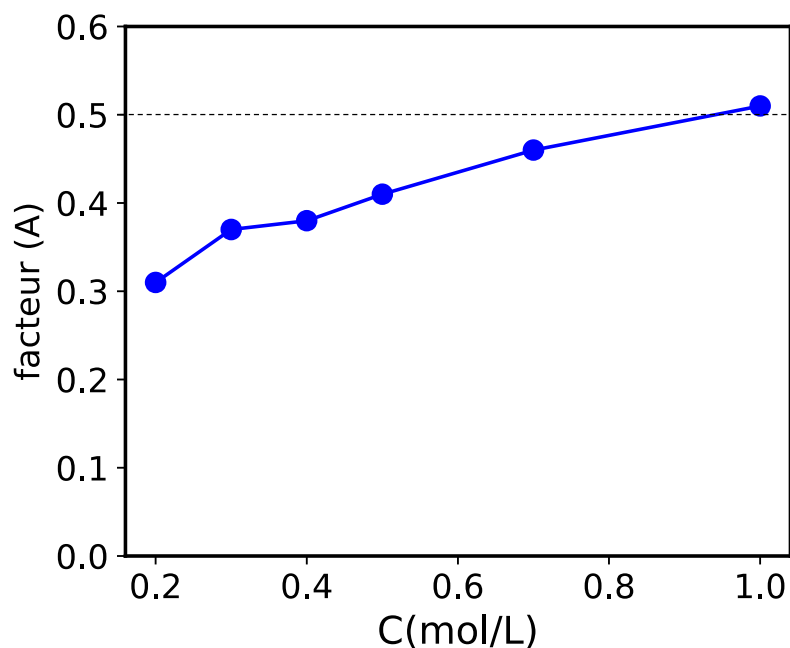


Figure IV-13 : Évolution l'efficacité de l'inversion (A) de l'aimantation de  $^{81}\text{Br}$ , en fonction de la concentration d'ions  $\text{Br}^-$  dans le mélange.

la plus faible (relaxation plus rapide) de  $154 \mu\text{s}$ . Pour une impulsion optimale (dans le liquide)  $P1=40 \mu\text{s}$ , il devient impossible de négliger la relaxation sous impulsion dans ces conditions ; le système se trouve dans un régime sur lequel nous n'avons que très peu de contrôle et de recul.

#### IV.4.2.c. Extrapolation des courbes de variation de concentration : détermination de $R_{1,\text{surf}}$ des ions $\text{Na}^+$

La Figure IV-14 représente l'évolution de la vitesse de relaxation moyenne mesurée dans les sédiments en fonction de la concentration en  $\text{Na}^+$  du milieu, pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et  $\text{AKP-30}$ . Comme attendu, la relaxation est accrue aux concentrations les plus faibles avec une différenciation plus marquée des matériaux vis-à-vis des ions  $\text{Na}^+$ . Cette évolution est une preuve supplémentaire de l'effectivité de l'échange rapide des ions  $\text{Na}^+$  entre les sites de surface et ceux du liquide libre, dans les systèmes que nous étudions<sup>37,38</sup>. À la concentration la plus élevée de la série (1M), les  $R_1$  de  $^{23}\text{Na}$  pour tous les matériaux tend à converger vers une valeur commune ; même si on ne dispose pas l'extrémité de la courbe, on peut imaginer en se basant sur les travaux de Yu et Kirkpatrick<sup>37</sup> qu'elle tendra vers la valeur de  $R_{1,\text{liq}}$  aux concentrations encore plus élevées, pour lesquelles la fraction d'ions liés devient négligeable devant la fraction d'ions libre. Il faut garder à l'esprit qu'on maintient dans ces systèmes le nombre de sites de surface (adsorbant) constant tout en variant la concentration d'adsorbat.

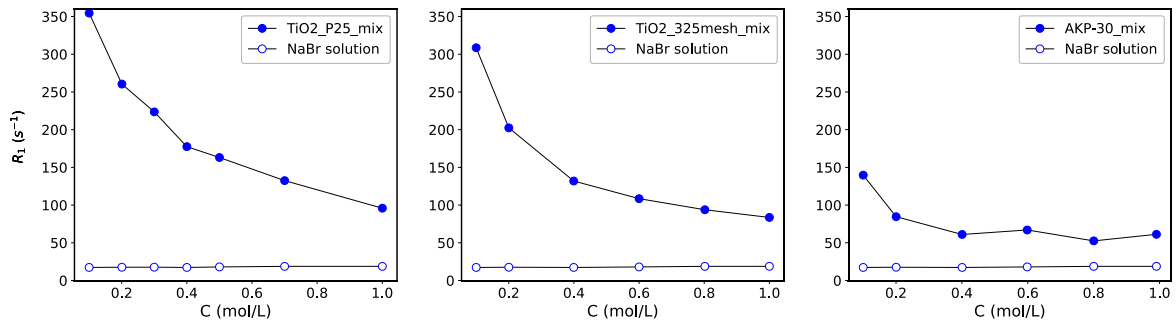


Figure IV-14 : Évolution de la vitesse de relaxation de  $^{23}\text{Na}$  en fonction de la concentration en ions du milieu, pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (à gauche),  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  (au centre) et  $\text{AKP-30}$  (à droite).

De chacune de ces courbes, nous avons déduit la contribution de la solution de référence à la relaxation et modélisé la nouvelle série de courbes obtenue à l'aide d'une isotherme d'adsorption de type Langmuir (Figure IV-15). En insérant la fonction décrivant cette isotherme dans l'équation (IV-2), on obtient une expression de la forme :

$$\Delta R_1 = \frac{1}{T_{1,mix}} - \frac{1}{T_{1,liq}} = \left( \frac{Q_{max} \times K \times C}{1 + K \times C} \right) \times \left( \frac{C_v}{C} \right) \times \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) \quad (\text{IV-8})$$

Où  $Q_{max}$  est la capacité maximale d'adsorption du matériau (g/g),  $K$  la constante de Langmuir (L/mol) et  $C$  la concentration en ions du milieu (mol/L) et  $C_v$  la concentration en oxyde (g/g).

Si  $Q_{max} \times K \times C_v \times \left( \frac{1}{T_{1,surf}} - \frac{1}{T_{1,liq}} \right) = \alpha$  et  $K = \beta$ , cela revient à modéliser la courbe d'évolution de  $\Delta R_1$  en fonction de  $C$  avec une équation du type :

$$\Delta R_1 = \frac{\alpha}{1 + \beta \times C} \quad (\text{IV-9})$$

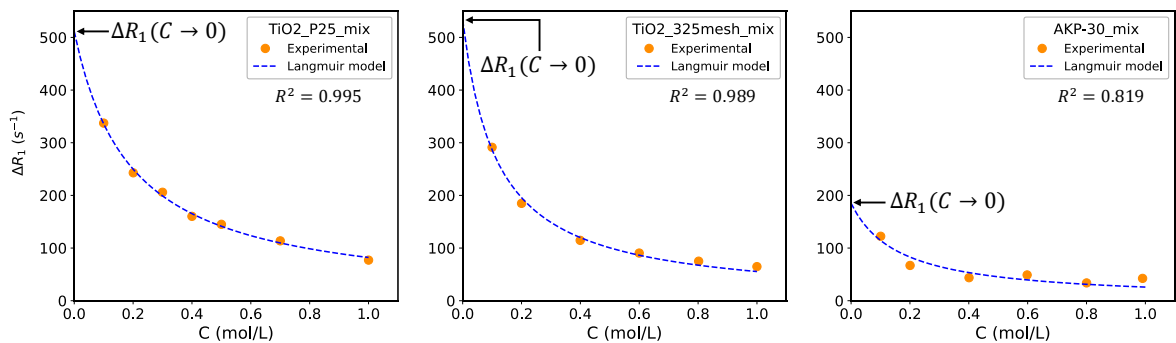


Figure IV-15 : Modélisation des courbes donnant l'évolution de  $\Delta R_1$  de  $^{23}\text{Na}$  en fonction de la concentration en  $\text{Na}^+$  dans le mélange pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (à gauche), de  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  (au centre) et de  $\text{AKP-30}$  (à gauche).

Ce modèle peut être alors extrapolé à zéro pour obtenir la valeur de  $\Delta R_1$  ( $C \rightarrow 0$ ), qui n'est rien d'autre que la valeur de  $\alpha$  optimisée. On en déduit une estimation de  $R_{1,surf}$  intrinsèque à partir de l'équation suivante:

$$R_{1,surf} = \Delta R_1(C \rightarrow 0) + R_{1,liq} = \alpha + R_{1,liq} \quad (IV-10)$$

Sur la [Figure IV-15](#), les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  reflètent la bonne qualité du modèle pour  $TiO_2\_P25$  et  $TiO_2\_325mesh$ . En se référant à la définition de l'isotherme de Langmuir et aux travaux de Gossuin et al.<sup>38</sup>, ces résultats traduiraient la présence d'un seul type de site d'adsorption à la surface de chacun de ces oxydes. Pour AKP-30,  $R^2$  est plus faible, comme pour indiquer que le modèle de Langmuir n'est pas autant adapté à la description de l'adsorption des ions  $Na^+$  à la surface de ce matériau. Pour statuer sur le mode d'adsorption des ions  $Na^+$  à la surface de l'un ou l'autre de ces matériaux et confirmer nos résultats RMN, l'idéal serait de faire une étude comparative de l'adsorption par une autre méthode (adsorption classique par exemple). Ceci est une piste que nous proposons d'exploiter en perspective à nos travaux.

On retrouve dans le [Tableau IV-5](#) les paramètres optimisés ainsi que les valeurs de  $R_{1,surf}$  calculées à l'aide de l'équation (IV-9) pour chaque matériau. L'interaction quadripolaire induite aux interfaces par les particules de  $TiO_2\_325mesh$  à  $pH \approx 6$ , est plus forte que celle générée par  $TiO_2\_P25$  à  $pH \approx 9,6$ . Si on ignore la faible valeur de son  $R^2$ , AKP-30 s'avère être l'oxyde qui induit l'interaction la moins forte interaction possible puisqu'à son  $pH$  d'étude de 10,3 qui est le  $pH$  le plus élevé des trois, il présente le  $R_{1,surf}$  le plus faible.

*Tableau IV-5 : Valeurs des paramètres optimisés à l'aide d'une adsorption de type Langmuir, pour les courbes donnant la dépendance de  $\Delta R_1$  en fonction de la concentration*

Paramètres	$TiO_2\_P25$ ( $pH \approx 9,6$ )	$TiO_2\_325mesh$ ( $pH \approx 6$ )	AKP-30 ( $pH \approx 10,3$ )
$\beta = K$ (L/mol)	$5,2 \pm 0,3$	$8,6 \pm 1,4$	$6,1 \pm 3,4$
$\alpha = \Delta R_1(C \rightarrow 0)$	$511 \pm 19$	$533 \pm 53$	$184 \pm 55$
<b><math>R_{1,surf}</math> (<math>s^{-1}</math>)</b>	<b><math>529 \pm 19</math></b>	<b><math>551 \pm 53</math></b>	<b><math>202 \pm 55</math></b>

Même si les mesures n'ont pas été faites au même  $pH$ , la hiérarchisation de la force de l'interaction quadripolaire induite aux interfaces suivant la séquence  $TiO_2\_325mesh > TiO_2\_P25 > AKP-30$  est en parfait accord avec l'état de charge de surface prédit par les courbes de potentiel zêta. À  $pH \approx 6$ ,  $TiO_2\_325mesh$  est le matériau avec le potentiel zêta le plus négatif

et donc la capacité à engendrer l'EFG le plus fort. Il est suivi de  $\text{TiO}_2\text{P25}$  à  $\text{pH} \approx 9,6$  et de AKP-30 à  $\text{pH} \approx 10,3$  (Figure IV-2).

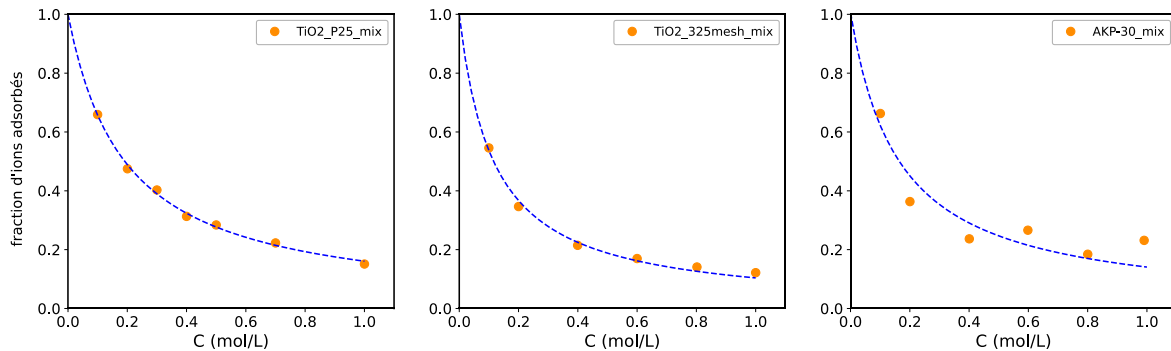


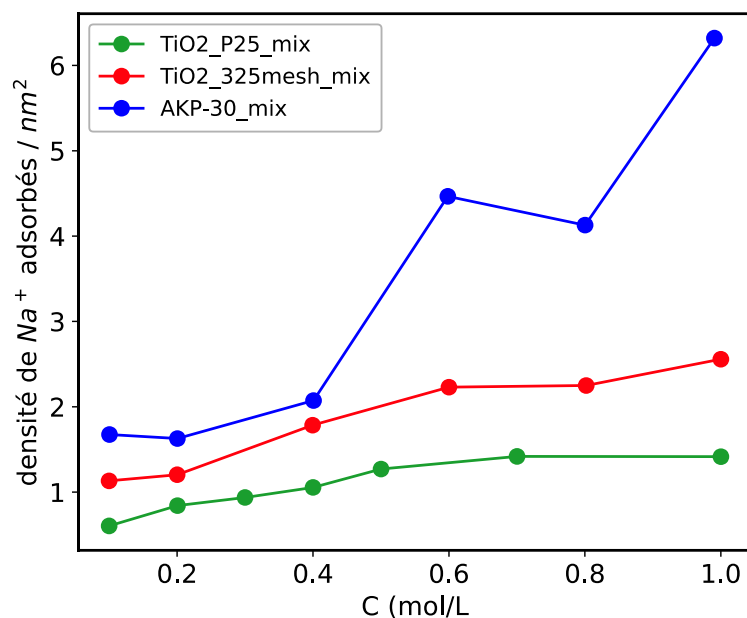
Figure IV-16 : Fractions d'ions  $\text{Na}^+$  adsorbés en fonction de la concentration dans le mélange pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (à droite),  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  (au centre) et AKP-30 (à gauche). Les courbes en pointillés correspond aux valeurs prédites pour une adsorption de type Langmuir.

Connaissant les valeurs de  $R_{1,surf}$ , on peut estimer des fractions relatives d'ions adsorbés ( $P_{surf}$ ), dans les conditions de pH des mesures. En insérant les  $R_{1,surf}$  dans l'équation (I-2), on obtient la dépendance de  $P_{surf}$  à la concentration, représentée par la Figure IV-16.

Ces matériaux ayant des surfaces spécifiques différentes, il faudrait calculer les densités d'ions adsorbées par unité de surface pour pouvoir les comparer. Nous l'avons fait en déterminant les teneurs totales en ions dans ces milieux, à partir de la procédure décrite en Annexe 4, et en rapportant les fractions relatives d'ions adsorbés à ces teneurs en ions et aux surfaces spécifiques (51, 14 et 6,656  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  et AKP-30). La Figure IV-17 représente pour chaque oxyde, l'évolution de la densité d'ions adsorbés par unité de surface, en fonction de la concentration en ions du milieu. De façon générale, on a une adsorption moins efficace à faible concentration qu'à concentration élevée ; il s'agit de la tendance attendue dans les études d'adsorption. Lorsqu'on compare le comportement des matériaux entre eux, on se rend compte d'une hiérarchie d'adsorption du type :  $\text{AKP-30} > \text{TiO}_2\text{325mesh} > \text{TiO}_2\text{P25}$ . De plus les courbes tendent à se stabiliser à concentration élevée pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{325mesh}$  alors qu'on a une tendance quasi-exponentielle pour AKP-30. Ce résultat met en évidence la complexité du mécanisme d'adsorption de ions  $\text{Na}^+$  à la surface de AKP-30 comparé aux deux autres matériaux, et justifie la faible valeur du coefficient de régression  $R^2$  obtenus lors de la modélisation de la courbe d'évolution de  $\Delta R_1$  en fonction de la concentration, pour ce matériau. Pour  $\text{TiO}_2\text{P25}$  et AKP-30 pour lesquels le modèle de Langmuir semblait meilleur, on a une adsorption qui évolue dans le bon sens puisque



TiO<sub>2</sub>\_325mesh qui est le matériau avec la charge de surface la plus négative à pH ≈ 6 (par rapport à TiO<sub>2</sub>\_P25 à 9,6) adsorbe le plus d'ions Na<sup>+</sup>.



*Figure IV-17: Densité d'ions Na<sup>+</sup> adsorbés par unité de surface selon la nature du matériau. Ces courbes ont été obtenues en rapportant les fractions absolues d'ions adsorbés à la surface spécifique (respectivement 51, 14 et 6,656 m<sup>2</sup>/g pour TiO<sub>2</sub>\_P25, TiO<sub>2</sub>\_325mesh et AKP-30) de chaque oxyde, sachant le nombre d'ions total dans les sédiments analysés.*

#### IV.5. Conclusion partielle

Tout au long de ce chapitre, nous avons mis en évidence la pertinence d'utiliser la RMN en général et les protocoles proposés dans cette étude en particulier, comme outil de caractérisation des interactions ions-surface dans les milieux hétérogènes oxyde/solution aqueuse. En suivant séparément l'évolution de la réponse RMN du cation Na<sup>+</sup> et de l'anion Br<sup>-</sup>, nous avons montré que ces noyaux quadripolaires pouvaient être de bonnes sondes pour ces phénomènes d'interface.

D'une part, l'étude de l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R<sub>1</sub> en fonction du pH nous a permis de faire la corrélation entre l'augmentation de R<sub>1</sub> et l'adsorption préférentielle de l'un ou l'autre de ces ions dans les zones de pH d'intérêt (pH < PCN pour Br<sup>-</sup> et pH > PCN pour Na<sup>+</sup>). Nous avons ainsi pu reproduire les tendances globales d'évolution de la charge de surface de nos matériaux, prédite par les mesures de potentiel zêta en fonction du pH. La modélisation de ces courbes nous a donné accès à des paramètres standards tels que les pK<sub>a</sub> caractérisant les réactions de protonation (adsorption préférentielle de Br<sup>-</sup>) et de déprotonation

(adsorption préférentielle de  $\text{Na}^+$ ) des groupements hydroxyles de surface (pour  $\text{TiO}_2$ \_P25 et AKP-30). De ces valeurs de  $\text{pK}_a$ , nous avons déduit par calcul des valeurs de  $PCN_{rmn}$  qui, comparés au  $PCN_{zeta}$ , étaient du même ordre de grandeur. Cette similitude entre ces grandeurs obtenues par deux techniques expérimentales différentes dont l'une (potentiel zêta) en milieu dilué en solide (3%) et en ions (0,01 et 0,01 mol/L) et l'autre (RMN) en milieu concentré (1 mol/L, mesure sur sédiment), a mis en exergue l'efficacité des mesures par RMN pour décrire la réalité de l'état de surface même dans des conditions extrêmes de concentration en ions et en solide. Pour  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, ces études en fonction du pH par RMN ont permis de démontrer les effets de surface qu'on ne percevait pas à partir de mesures de potentiel zêta. Nous avons montré en effet que ce matériau présentait une surface négative (adsorption de  $\text{Na}^+$ ) sur toute la gamme de pH étudiée et que mieux, il n'y avait quasiment pas de sites d'adsorption positifs (quasiment pas d'adsorption de  $\text{Br}^-$ ). Ces observations nous ont amené à conclure que l'ionisation de groupement hydroxyles de surface n'était pas le mécanisme unique d'acquisition de charge pour ce matériau et que les impuretés de surface observées en infrarouge y étaient probablement d'une contribution non négligeable.

D'autre part, à partir des études à concentration variable et à pH constant, nous avons réussi à estimer par extrapolation (modèle de Langmuir) les vitesses de relaxation intrinsèque de surface ( $R_{1,surf}$ ) du  $^{23}\text{Na}$ , pour chaque oxyde. Nous avons ainsi montré que l'interaction quadripolaire induite par les particules chargées de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh était plus forte que celle de  $\text{TiO}_2$ \_P25, suivie de celle pour AKP-30. Ces valeurs de  $R_{1,surf}$  nous ont ensuite servi à calculer les fractions et les densités de  $\text{Na}^+$  adsorbés (par unité de surface) pour chaque matériau. Les résultats obtenus mettent en évidence la possibilité d'un mécanisme d'adsorption beaucoup plus complexe pour AKP-30 par comparé aux deux autres matériaux.

## Bibliographie

1. Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K. & Pratsinis, S. E. OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. *Langmuir* **19**, 160–165 (2003).
2. Cerbelaud, M. Hétéroagglomération de suspensions céramiques: une étude numérique. (Thèse de doctorat l'université de Limoges, 2008).
3. Fujiwara, S., Tamura, Y., Maki, H., Azuma, N. & Takeuchi, Y. Development of New High-Purity Alumina. 1–10 (2007).
4. Garcia-Perez, P., Pagnoux, C., Rossignol, F. & Baumard, J.-F. Heterocoagulation between SiO<sub>2</sub> nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicronparticles; influence of the background electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **281**, 58–66 (2006).
5. de Marcos, A. Influence du procédé de coulage-congélation sur la microstructure et les propriétés de matériaux. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2014).
6. Bacova, J. *et al.* Evaluating the Use of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Toxicity Testing in Pulmonary A549 Cells. *IJN Volume* **17**, 4211–4225 (2022).
7. Lebrette, S. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux : élaboration de couches céramiques par électrophorèse. (Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2002).
8. Bizmark, N. & Ioannidis, M. A. Effects of Ionic Strength on the Colloidal Stability and Interfacial Assembly of Hydrophobic Ethyl Cellulose Nanoparticles. *Langmuir* **31**, 9282–9289 (2015).
9. Kosmulski, M., Dahlsten, P., Próchniak, P. & Rosenholm, J. B. Electrokinetics at high ionic strengths: Alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **301**, 425–431 (2007).

10. Kosmulski, M. & Rosenholm, J. B. Electroacoustic Study of Adsorption of Ions on Anatase and Zirconia from Very Concentrated Electrolytes. *J. Phys. Chem.* **100**, 11681–11687 (1996).
11. Konecoglu, Gulhan, Safak, Toygun, Kalpakli, Yasemen & Akgun, Mesut. Photocatalytic degradation of textile dye CI Basic Yellow 28 wastewater by Degussa P25 based TiO<sub>2</sub>. *Advances in environmental research* **4**, 25–38 (2015).
12. Johnson, S. B., Scales, P. J. & Healy, T. W. The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on  $\alpha$ -Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Electrolyte Concentrations. *Langmuir* **15**, 2836–2843 (1999).
13. Healy, T. W. & Fuerstenau, D. W. The oxide-water interface-Interrelation of the zero point of charge and the heat of immersion. *Journal of Colloid Science* **20**, 376–386 (1965).
14. Noh, J. S. & Schwarz, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science* **130**, 157–164 (1989).
15. Furlong, D. N. & Parfitt, G. D. Electrokinetics of titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **65**, 548–554 (1978).
16. Kallay, N., Babić, D. & Matijević, E. Adsorption at solid/solution interfaces II. Surface charge and potential of spherical colloidal titania. *Colloids and Surfaces* **19**, 375–386 (1986).
17. Janssen, M. J. G. & Stein, H. N. The TiO<sub>2</sub>/electrolyte solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **109**, 508–515 (1986).
18. Li, C.-C., Chang, S.-J. & Tai, M.-Y. Effects of compositional impurity on surface chemistry of TiO<sub>2</sub> nanopowder and its chemical interactions with dispersants. *Materials Chemistry and Physics* **131**, 400–405 (2011).
19. Subramanian, A. & Wang, H.-W. Effect of hydroxyl group attachment on TiO<sub>2</sub> films for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science* **258**, 7833–7838 (2012).

20. Pagnoux, C., Serantoni, M., Laucournet, R., Chartier, T. & Baumard, J.-F. Influence of the temperature on the stability of aqueous alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 1935–1948 (1999).
21. Yang, R. *et al.* Effects of alumina sols on the sintering of  $\alpha$ -alumina ceramics. *Ceramics International* **46**, 20865–20870 (2020).
22. Safri, A. & Fletcher, A. J. Effective Carbon/TiO<sub>2</sub> Gel for Enhanced Adsorption and Demonstrable Visible Light Driven Photocatalytic Performance. *Gels* **8**, 215 (2022).
23. Filippo, E. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity of Pure Anatase TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Green Microwave Assisted Route. *Mat. Res.* **18**, 473–481 (2015).
24. Li, Y. *et al.* Facile preparation of in situ coated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites and their electromagnetic performance. *RSC Adv.* **7**, 24698–24708 (2017).
25. Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S. & Shanmugam, N. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **117**, 622–629 (2014).
26. Contescu, C., Jagiełło, J. & Schwarz, J. A. Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface. *Langmuir* **9**, 1754–1765 (1993).
27. Jolivet, 1946-, Jean-Pierre. *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde.* (EDP Sciences, 1994).
28. Pollard, A. C. *et al.* Radiometal-Based PET/MRI Contrast Agents for Sensing Tumor Extracellular pH. *Biosensors* **12**, 134 (2022).
29. Samuelson, L., Holm, R., Lathuile, A. & Schönbeck, C. Buffer solutions in drug formulation and processing: How pK<sub>a</sub> values depend on temperature, pressure and ionic strength. *International Journal of Pharmaceutics* **560**, 357–364 (2019).

30. Chang, C., Muccio, D. D. & St. Pierre, T. Determination of the tacticity and analysis of the pH titration of poly(acrylic acid) by proton and carbon-13 NMR. *Macromolecules* **18**, 2154–2157 (1985).
31. Forman-Kay, J. D., Clore, G. M. & Gronenborn, A. M. Relationship between electrostatics and redox function in human thioredoxin: characterization of pH titration shifts using two-dimensional homo- and heteronuclear NMR. *Biochemistry* **31**, 3442–3452 (1992).
32. T. Hiemstra,\*, Yong, H. & Van Riemsdijk, W. H. Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (Hydr)oxides. *Langmuir* **15**, 5942–5955 (1999).
33. Shanks, J. V. In situ NMR systems. *Current Issues in Molecular Biology* **3**, 15–26 (2001).
34. Huang, M. Scholars ' Mine In situ pH determination based on the NMR analysis of <sup>1</sup>H-NMR signal intensities and <sup>19</sup>F-NMR chemical shifts. (Thèse de Master de MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2017).
35. Hundshammer, C. *et al.* Hyperpolarized amino acid derivatives as multivalent magnetic resonance pH sensor molecules. *Sensors (Switzerland)* **18**, (2018).
36. Bezençon, J. *et al.* PKa determination by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy - An old methodology revisited. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **93**, 147–155 (2014).
37. Yu, P. & Kirkpatrick, R. J. <sup>35</sup>Cl NMR relaxation study of cement hydrate suspensions. *Cement and Concrete Research* **31**, 1479–1485 (2001).
38. Gossuin, Y., Colet, J.-M., Roch, A., Muller, R. N. & Gillis, P. Cesium Adsorption in Hydrated Iron Oxide Particles Suspensions: An NMR Study. *Journal of Magnetic Resonance* **157**, 132–136 (2002).



## Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été construits autour de la question relative à l'étude par RMN des interactions ions-surface aux interfaces, dans les milieux hétérogènes oxyde/solution aqueuse. L'idée principale était de montrer la pertinence de faire de la RMN des noyaux quadripolaires, un outil de caractérisation fiable de ces phénomènes d'interface. Comme matériaux modèles d'étude, nous avons choisi trois oxydes différents à savoir deux poudres de dioxyde de titane dont l'une de structure cristalline anatase (TiO<sub>2</sub>\_325mesh) et l'autre un mélange d'anatase et de rutile à un ratio 80:20 (TiO<sub>2</sub>\_P25) ainsi qu'une poudre d'alumine alpha (AKP-30). Les séries d'échantillons analysées par RMN ont été préparées en mélangeant ces oxydes à au total cinq différents électrolytes aqueux : un électrolyte à base de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) et quatre à base de sels d'alcalins (LiBr, NaBr, RbBr, CsBr). Pour mener à bien cette étude et montrer tout le potentiel de notre protocole expérimental, nous avons choisi pour les quatre cations alcalins, un anion commun : l'ion bromure Br<sup>-</sup>. Parmi le large panel d'expérience offert par la RMN, nous avons fait principalement de la spectroscopie à simple impulsion, de l'imagerie à une dimension (1D) et des mesures de temps de relaxation longitudinale (T<sub>1</sub>)

Les échantillons utilisés pour mettre en évidence l'influence de l'interaction quadripolaire sur la réponse RMN (forme de raie, largeur à mi-hauteur, vitesse de relaxation longitudinale), ont été préparés en mélangeant dans les mêmes conditions du TiO<sub>2</sub>\_325mesh à deux électrolytes aqueux à base de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 1 mol/L, se distinguant par leur marquage isotopique en azote. La série d'échantillons contenant le NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> enrichie à 95% en azote 15 (<sup>15</sup>N) a servi à faire le suivi de la réponse RMN de ce noyau en absence (référence) et en présence de TiO<sub>2</sub>\_325mesh (mélange) dans le milieu. Celle contenant du NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> en abondance naturelle (99,636% de <sup>14</sup>N) a servi à suivre la réponse de l'azote 14 (<sup>14</sup>N). En comparant la forme de raie, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et le temps de relaxation longitudinale du <sup>14</sup>N qui est un noyau quadripolaire (*spin*  $I = 3/2$ ) à celui du <sup>15</sup>N qui ne l'est pas (*spin*  $I = 1/2$ ), nous avons montré que le signal de <sup>14</sup>N porté par le <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> était le plus affecté de tous par la présence de TiO<sub>2</sub>\_325mesh dans le milieu avec un signal très élargi (FWHM = 200 Hz contre 15 Hz dans la référence), une perte de signal d'environ 14% et une vitesse de relaxation environ 16 fois plus rapide que dans la référence. Pour les ions les moins affectés (<sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, <sup>15</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nous avons enregistré chaque fois un élargissement d'à peine deux fois les valeurs obtenues pour les échantillons de référence. En terme de relaxation, seul le <sup>15</sup>N porté par le <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a présenté une légère hausse de sa valeur de T<sub>1</sub>, avec une relaxation 2,5 fois plus rapide en présence de TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Ce



résultat, appuyé ensuite par les mesures de potentiel zêta, nous a permis de conclure que les particules de TiO<sub>2</sub>\_325mesh acquéraient des charges de surface négatives en milieu aqueux et que, de ce fait, seuls les cations de l'électrolyte (<sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) avaient la possibilité de s'approcher de la surface et donc d'interagir avec elle. Nous en avons déduit que la réponse spécifique du <sup>14</sup>N porté par les cations <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> étaient une convolution de deux principaux mécanismes à savoir l'échange rapide des ions entre les sites de surface et le volume de l'électrolyte et l'interaction quadripolaire entre ces noyaux quadripolaires et le gradient de champ électrique (l'EFG) et sa fluctuation induite aux interfaces. La relaxation moins marquée du <sup>15</sup>N dans <sup>15</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a été attribuée au seul fait de l'échange rapide entre les sites. Cette première étude nous a offert deux voies potentielles d'accès aux informations d'interfaces : l'analyse indirecte du temps de relaxation transversale T<sub>2</sub>, qui est en réalité à l'origine de la perte de signal de <sup>14</sup>N dans <sup>14</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, et la mesure directe du temps de relaxation longitudinale T<sub>1</sub>.

Pour approfondir l'étude de l'interface TiO<sub>2</sub>\_325mesh/solution aqueuse, l'électrolyte à base de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a été remplacé par les électrolytes à base de sel de bromure mentionnés plus haut. Comme première approche, nous avons fait des expériences d'imagerie 1D, qui n'est rien d'autre que la spectroscopie à simple impulsion localisée, sur des mélanges TiO<sub>2</sub>\_325mesh/NaBr-1M. En plus du <sup>23</sup>Na et du <sup>81</sup>Br qui sont tous deux des noyaux quadripolaires, nous avons fait pour ce système de la RMN du proton (<sup>1</sup>H) afin d'avoir accès à la porosité du milieu hétérogène solide/liquide. La normalisation ( $I_{Na\ ou\ Br} = I_{mix}/I_{Ref}$ ) des profils obtenus pour chacun de ces noyaux par rapport aux échantillons de référence, a permis de mettre en évidence une décroissance de signal beaucoup plus marquée pour les ions Na<sup>+</sup> comparé aux ions Br<sup>-</sup> et de remonter à une porosité globale de 64% dans le milieu poreux. Une seconde normalisation du profil de <sup>23</sup>Na par rapport à celui de <sup>81</sup>Br (calcul de  $I_{Na}/I_{Br}$ ) a conduit à estimer une perte de 10 à 20% du signal pour ce noyau, en présence de TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Ce résultat a permis de confirmer que les conclusions tirées pour le système à base d'électrolytes aqueux de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> n'étaient pas une exception et qu'une fois plus, seuls les cations Na<sup>+</sup> accédaient à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh dans le système TiO<sub>2</sub>\_325mesh/NaBr-1M. La perte de signal observée pour ces derniers était en effet la conséquence de l'interaction quadripolaire à laquelle ils étaient soumis aux interfaces. Cette approche bien qu'intéressante a montré une limitation principale liée à la difficulté à moduler la concentration en solide (W), en vue par exemple de voir son influence sur les phénomènes d'interface.

La seconde approche a consisté à faire de la spectroscopie à simple impulsion ainsi que des mesures de temps de relaxation longitudinale sur des systèmes constitués de TiO<sub>2</sub>\_325mesh,

mélangé à des électrolytes aqueux à base des quatre sels alcalins évoqués plus haut (LiBr, NaBr, RbBr, CsBr). Ces électrolytes ont d'abord été étudiés séparément (électrolytes purs) puis mélangés par paires de deux (mélanges binaires) pour induire de la compétition d'ions. Cette étude a été rendu possible grâce à un protocole simple, consistant à saturer progressivement 30  $\mu\text{L}$  d'électrolyte en  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, dans le but de voir l'impact de la concentration en solide ( $W$ ) sur le spectre RMN mesuré.

La spectroscopie à simple impulsion, qui permettait en réalité de faire un suivi indirect de l'évolution du temps de relaxation transversale  $T_2$ , a été appliquée uniquement aux échantillons contenant les électrolytes purs. La normalisation (calcul de  $A_{mix}/A_0$ ) à la fois du signal de l'anion ( $\text{Br}^-$ ) et des cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) pour chaque valeur de  $W$  par rapport à leur référence ( $W = 0 \text{ g/mL}$ ), a permis de confirmer d'une part que les ions  $\text{Br}^-$  n'accédaient pas à la surface quelle que soit la nature du cation engagé. D'autre part, nous avons constaté que pour les systèmes contenant le  $^7\text{Li}^+$  et le  $^{133}\text{Cs}^+$ , leurs formes des raies spectrales étaient dominées par l'échange rapide entre sites et non par la relaxation transversale quadripolaire aux interfaces. Seuls les  $^{87}\text{Rb}^+$  et  $^{23}\text{Na}^+$  présentaient une relaxation transversale quadripolaire dominante (perte de signal) sur le phénomène d'échange rapide. L'exploitation de règles de quantification adaptées aux noyaux quadripolaires pour ces derniers nous a permis de montrer que  $\text{TiO}_2$ \_325mesh avait une affinité plus forte pour le  $\text{Rb}^+$  avec environ deux fois plus d'ions  $\text{Rb}^+$  interagissant avec la surface que d'ions  $\text{Na}^+$  pendant le temps  $T_2$  caractéristique de la mesure. L'absence de perte de signal significative pour  $^7\text{Li}$  et le  $^{133}\text{Cs}$ , nous a empêché de quantifier les fractions de ces ions accédant à la surface afin de proposer une séquence d'adsorption définitive pour cette série de cations.

Les mesures de temps de relaxation longitudinale appliquées à la fois aux électrolytes mono et bi-solutés nous ont permises principalement d'estimer la force de l'interaction quadripolaire ressentie par chaque cation alcalin aux interfaces oxyde/solution aqueuse, à travers la détermination de la relaxivité de surface ( $r$ ). Dans les systèmes à électrolytes mono soluté à 1M par exemple, nous obtenus l'interaction quadripolaire la plus forte pour le  $^{87}\text{Rb}$  ( $r = 2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) suivi respectivement de  $^{23}\text{Na}$  ( $r = 1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), de  $^{133}\text{Cs}$  ( $r = 1,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) puis de  $^7\text{Li}$  ( $r = 3,3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ). Cette hiérarchie était en bon accord avec celle des moments quadripolaires ( $eQ$ ) intrinsèques de ces noyaux, excepté dans le cas de  $^{133}\text{Cs}$  et de  $^7\text{Li}$  pour lesquels l'ordre était inversé du fait que  $^{133}\text{Cs}$  soit un noyau de spin 7/2 et  $^7\text{Li}$  un noyau de spin 3/2 et que sa relaxation a été modélisée de façon approchée par celle des spins-3/2.

Dans les mélanges binaires, les relaxivités ont été utilisés pour mettre en évidence la différence d'affinité de ces cations alcalins vis-à-vis des particules de TiO<sub>2</sub>\_325mesh. En évaluant l'efficacité d'adsorption d'un cation I en présence d'un autre cation J dans le milieu (calcul de  $Y_f^I$ ), nous nous sommes affranchis de la réponse magnétique propre à chaque cation, tout en conservant les informations d'ordre chimique. Ce résonnement a conduit à une séquence d'adsorption par ordre d'affinité du type Cs<sup>+</sup> > Rb<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> de ces cations à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh. Cette séquence en accord parfait avec les résultats de la spectroscopie à simple impulsion relativement à l'adsorption de Rb<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> nous a permis de conclure (à partir des données RMN) que TiO<sub>2</sub>\_325mesh était un matériau déstructurant. Au-delà de la séquence d'adsorption de ces cations alcalin à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh, nous avons montré de façon très intéressante que les ions Li<sup>+</sup> s'adsorbaient suivant un mécanisme collaboratif avec Rb<sup>+</sup> à la surface de TiO<sub>2</sub>\_325mesh, alors que l'adsorption se faisait plutôt par substitution dans tous les autres cas de figure (Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup> en présence les uns des autres).

Pour appréhender l'influence de la nature du matériau et des paramètres spécifiques tels que le pH ou encore la force ionique sur ces phénomènes d'interfaces, nous avons analysé des séries d'échantillons obtenus en mélangeant un électrolyte commun à base de NaBr au TiO<sub>2</sub>\_P25, TiO<sub>2</sub>\_325mesh et AKP-30, à des pH ou des concentrations en ions variables. Pour les études à pH variables, le suivi conjoint de l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale de l'anion <sup>81</sup>Br et du cation <sup>23</sup>Na en fonction du pH nous a permis de reproduire les tendances d'adsorption prédites par les courbes de potentiel zêta pour ces trois matériaux. Pour TiO<sub>2</sub>\_325mesh, nous avons montré plus spécifiquement, qu'il n'y avait quasiment pas de sites d'adsorption positifs ( $M - OH_2^+$ ) à la surface de ce matériau et que la charge négative mesurée par acoustophorèse était une charge négative intrinsèque et non une charge globale. Ces courbes dépendantes du pH ont été ensuite modélisées par la loi de Henderson-Hasselbach pour en déduire des valeurs de pK<sub>a</sub> que nous avons converties par calcul en des PCN<sub>rmn</sub> de 5,8 et 8,2 respectivement pour TiO<sub>2</sub>\_P25 et AKP-30. Comparés aux PCN<sub>zeta</sub> obtenus par acoustophorèse (respectivement 6,8 et 9,3), les PCN<sub>rmn</sub> étaient dans les deux cas de figure une unité de pH en-dessous potentiellement à cause des différences de force ionique dans les deux mesures.

Les études à pH constants et à concentrations variables ont aussi été réalisées sur ces systèmes pour estimer la vitesse de relaxation intrinsèque ( $R_{1,surf}$ ) des ions à la surface de chaque oxyde. Cette étude a été déployée uniquement pour le <sup>23</sup>Na suite à des limitations relatives au facteur d'efficacité d'inversion A, observées pour le <sup>81</sup>Br. Dans cette nouvelle configuration, les

courbes d'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale de  $^{23}\text{Na}$  en fonction de sa concentration ont été modélisées à l'aide d'un isotherme d'adsorption de type Langmuir, puis extrapolées à zéro pour obtenir  $R_{1,surf}$ . Avec un  $R_{1,surf}$  de  $551\text{ s}^{-1}$  à un pH de 6,  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  s'est avéré être le matériau induisant l'interaction quadripolaire la forte avec les ions  $\text{Na}^+$ . Il était suivi de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  pour un  $R_{1,surf}$  de  $529\text{ s}^{-1}$  à un pH de 9,6 et de AKP-30 avec un  $R_{1,surf}$  de  $202\text{ s}^{-1}$  à un pH de 10,3. En se servant de ces  $R_{1,surf}$ , nous avons déduit des fractions et les densités d'ions adsorbés (par unité de surface) et obtenus une séquence d'adsorption ( $\text{Na}^+$ -oxyde) de la forme :  $\text{AKP-30} > \text{TiO}_2\text{-325mesh} > \text{TiO}_2\text{-P25}$ . Cette séquence nous a permis de mettre en évidence la complexité du mécanisme d'adsorption de  $\text{Na}^+$  à la surface de AKP-30 comparé aux deux autres matériaux, tout en justifiant la faible valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,819$ ) obtenue pour ce matériau lorsqu'on modélise sa courbe d'évolution de  $\Delta R_1$  (en fonction de la concentration) par le modèle de Langmuir.

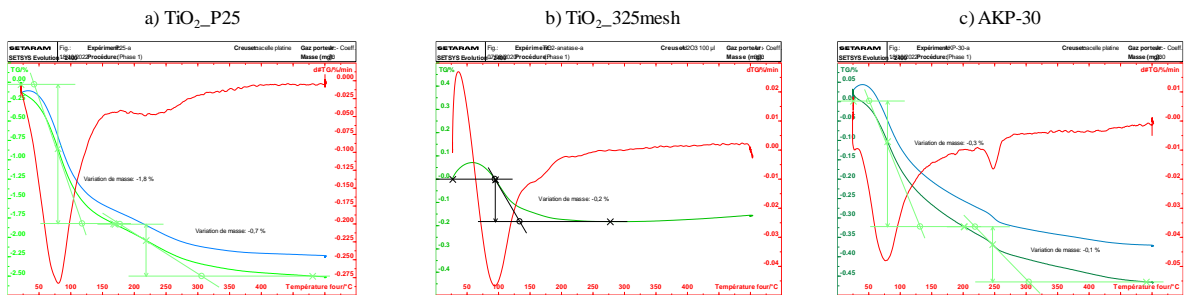
Comme on l'a vu tout au long de ce manuscrit, la RMN des noyaux quadripolaires est un outil à fort potentiel pour sonder les phénomènes d'interface dans les milieux hétérogènes solide/liquide. Bien que ce potentiel soit déjà connu et exploité par bon nombre d'auteurs, tout l'intérêt de notre travail réside dans les protocoles simples et innovants mis en place. La comparaison de la réponse RMN de  $^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  dans le système  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-1M}$  par exemple, l'étude de l'évolution du signal RMN ( $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ) en fonction de la teneur en solide (W) ou encore le suivi conjoint de la vitesse de relaxation ( $R_1$ ) de  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  en fonction du pH en sont une illustration parfaite. Ce dernier protocole se positionne aussi comme un outil à la fois alternatif et complémentaire, aux mesures de potentiel zêta pour des systèmes à forte teneur en ions ( $> 0,1$ ) et/ou en solide ( $> 10\%$ ).

Les perspectives de ce travail peuvent être nombreuses. En premier lieu, il faudrait confirmer les hypothèses émises tout au long de ce manuscrit et trouver des solutions aux différentes limitations rencontrées. Dans les systèmes  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}/\text{électrolytes aqueux}$  par exemple, il serait judicieux de faire des mesures thermodynamiques de chaleur d'immersion pour consolider l'hypothèse selon laquelle  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  est un matériau déstructurant. Dans l'étude relative à l'influence de la nature de l'oxyde sur les interactions de surface, il faudrait trouver un noyau candidat, utilisable comme sonde locale pour des mesures *in situ* de pH. Il serait aussi pertinent d'étudier par le biais d'expériences « classiques », l'adsorption des ions employés ici sur nos matériaux, en vue de comparaison des résultats. Nous pourrions ainsi confirmer par exemple, que le modèle de Langmuir est adéquat pour décrire l'adsorption des

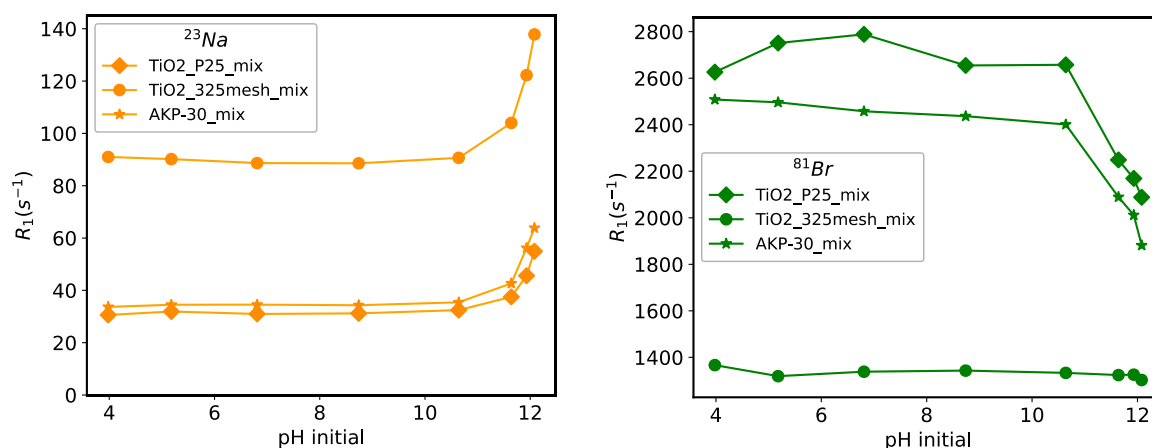
ions  $\text{Na}^+$  à la surface de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$ . Pour AKP-30 il faudrait trouver l'isotherme d'adsorption la plus réaliste du point de vue de la RMN et la comparer aussi à des expériences d'adsorption « classique ». Concernant le protocole de quantification des fractions d'ions adsorbés à partir des courbes d'évolution de  $R_1$  en fonction de la concentration, il serait intéressant de trouver d'autres anions quadripolaires, candidats pour être utilisés comme sonde de surface en lieu et place de  $^{81}\text{Br}$  dans les systèmes similaires aux nôtres (pour lesquels l'inversion du signal devient quasiment impossible du fait de sa relaxation extrêmement rapide). La seconde perspective consisterait à mettre en place un dispositif expérimental automatisé pour faire ces études par RMN, afin de minimiser l'erreur expérimentale. Dans tous ces cas de figure, il faudrait aussi faire des mesures à des champs magnétiques variables voire de la relaxométrie, pour accéder aux paramètres tels que  $\langle C_Q^2 \rangle$  et les temps de corrélation  $\tau_c$  des différentes espèces ioniques étudiées.

## Chapitre V : Figures et documents annexes

Annexe 1: Analyse thermogravimétrique de a)  $\text{TiO}_2_{\text{P25}}$ , b)  $\text{TiO}_2_{\text{325mesh}}$  et c) AKP-30, Les mesures ont été effectuées sous un flux d'argon de 20mL/min, Courbes brutes (en bleu), courbe corrigée (en vert) et courbes dérivées (en rouge). Les courbes de dérivées nous ont aidé à identifier avec précision les plateaux de pertes exploités dans le manuscrit principal.



*Annexe 2: Évolution de la vitesse de relaxation  $R_1$  de  $^{23}\text{Na}$  (à gauche) et de  $^{81}\text{Br}$  (à droite), en fonction du pH initiale ( $\text{pH}_0$ ) de la solution de NaBr à 1 mol/L pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et AKP-30. Le  $\text{pH}_0$ , est le pH de la solution de NaBr-1M, mesuré avant qu'elle ne soit rajoutée à l'oxyde. Ces expériences ont été acquises pour des systèmes à des teneurs en solide respectivement de 1,5 g/mL, 4 g/mL et 5 g/mL pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-325mesh}$  et AKP-30. La spécificité de ces échantillons est qu'ils n'ont pas été équilibrés. Il ont été préparés à un W constant, suivant le protocole similaire à celui utilisé au chapitre 3 pour les expériences de spectroscopie à simple impulsion et pour les mesures de  $T_1$ .*



Sur ces courbes, on enregistre quel que soit le noyau et le matériau, des valeurs de  $R_1$  constantes sur une large plage de  $\text{pH} < 10,6$  puis une différenciation plus marquée (en fonction du  $\text{pH}$ ) au-delà de ce  $\text{pH}$ . Même dans la zone où on remarque une différenciation, les ordres de grandeur des  $R_1$  obtenus sont bien en dessous de ceux que l'on obtient lorsque les échantillons sont équilibrés dans une plus grande quantité de solution avant d'être filtrés. Nous avons attribué ce comportement d'une part, au fait que la quantité d'acide apportés dans le milieu n'était pas suffisante pour modifier de façon significative les  $R_1$  d'un  $\text{pH}_0$  à un autre. Il faut imaginer qu'on introduit par exemple  $10 \text{ H}^+$  dans le milieu, pour 10000 sites de surface au total. On pourrait bien modifier la surface mais le ratio nombre de sites modifiés sur le nombre total de sites de surface serait insignifiant. D'autre part, nous nous sommes bien rendu compte à travers les expériences à  $\text{pH}$  variables présentés dans le manuscrit principal que le  $\text{pH}$  à prendre en compte n'était pas celui de la solution mais plutôt celui après équilibration c'est-à-dire après que les  $\text{-OH}$  de surface est terminés de capter ou de relarguer la quantité de  $\text{H}^+$  nécessaire suivant qu'ils ont un caractère acide ou basique. Ce sont ces raisons qui nous ont conduit à équilibrer les échantillons puis à les filtrer avant analyse au chapitre 4.

*Annexe 3: Masses des sédiments pesés après filtration et utilisés pour expériences à pH variables et la concentration constante de 1 mol/L. Les légères variations d'un échantillon à un autre ont été considérées comme négligeables.*

TiO <sub>2</sub> _P25	pH_mix	m_sediment(g)
	2,81	1,0409
	4,43	1,1809
	5,22	1,3146
	6,89	1,31318
	8,74	1,2547
	10	1,302
TiO <sub>2</sub> _325mesh	pH_mix	m_sediment(g)
	2,5	1,6973
	3,39	1,7064
	5,6	1,7597
	7,72	1,7593
	8,03	1,7697
	9,86	1,7596
12,29	1,7538	
AKP-30	pH_mix	m_sediment(g)
	5,36	1,469
	6,31	1,4609
	7,45	1,3692
	9,08	1,4784
	10,96	1,4844
	11,65	1,4386



*Annexe 4: Procédure de calcul des teneurs massiques en solide dans les sédiments utilisés pour les expériences à pH ou à concentration en ions variables*

Pour estimer la teneur en solide ( $\%m_{ox}$ ) dans les sédiments analysés, nous avons mis en place une méthode de calcul simple, en prenant en compte une hypothèse majeure : la totalité du solide introduit dans le mélange pour l'équilibration est récupérée après filtration. Dans ces conditions, on pouvait donc déduire la masse de solution ( $m_{sol}$ ) restant dans les sédiments en appliquant la procédure de calcul détaillée ci-dessous. Ces calculs ont été effectués en considérant les masses d'oxyde ( $m_{oxyde\_tot}$ ) et les masses de solution ( $m_{sol\_tot}$ ) mélangés pour avoir les 3% en masse d'oxyde avant équilibration, comme étant les paramètres connus pour chaque série d'échantillon. Connaissant ces valeurs, les étapes de calcul ci-dessous ont été appliquées :

- 1) Détermination par pesée de la masse de sédiment ( $m_{séd}$ ) après filtration
- 2) Déduction de la masse de solution ( $m_{sol}$ ) restant dans les sédiments

$$m_{tot} = m_{oxyde\_tot} + m_{sol\_tot} \quad (k)$$

$$m_{surn} = m_{tot} - m_{séd} \quad (l)$$

$$m_{sol} = m_{sol\_tot} - m_{surn} \quad (m)$$

- 3) Calcul de la teneur en solide (W) en gramme d'oxyde par gramme de solution

$$W(g/g) = \frac{m_{oxyde\_tot}}{m_{sol}} \quad (n)$$

- 4) Conversion de  $m_{sol}$  en pourcentage massique d'oxyde dans le milieu

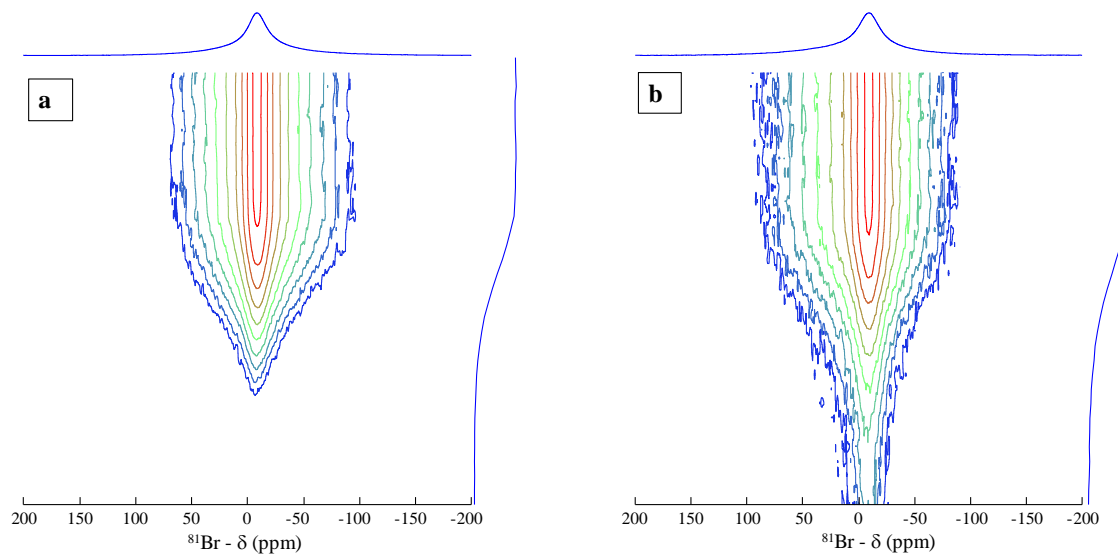
$$\%m_{ox} = \frac{m_{oxyde\_tot}}{m_{sol} + m_{oxyde\_tot}} \quad (o)$$

En appliquant cette stratégie aux mélanges  $TiO_2\_P25/NaBr-1M$ ,  $TiO_2\_325mesh/NaBr-1M$  et  $AKP-30/NaBr-1M$  ayant servi pour les études à pH variable et en considérant les masses de sédiments donnés en [Annexe 3](#), on obtient des teneurs massiques en oxyde respectivement de 41, 72 et 86%.

*Annexe 5 : Variation de pH dans les séries d'échantillons utilisées pour les expériences à concentration constante. Ces variations ont été considérées comme négligeables dans cette étude.*

TiO <sub>2</sub> _P25	C (mol/L)	pH <sub>mix</sub>
	0,1	9,63
	0,2	9,42
	0,3	11
	0,4	9,03
	0,5	9,72
	0,7	9,16
	1	9,08
TiO <sub>2</sub> _325mesh	C (mol/L)	pH <sub>mix</sub>
	0,1	6,44
	0,2	6,08
	0,4	5,91
	0,6	5,79
	0,8	5,86
	1	5,76
AKP-30	C (mol/L)	pH <sub>mix</sub>
	0,1	10,41
	0,2	10,41
	0,41	10,45
	0,6	10,2
	0,8	10,32
	1	10,08

Annexe 6: Spectres pseudo 2D correspondant aux mesures de  $T_1$  du  $^{81}\text{Br}$  dans les études à pH constant et à forces ioniques variables, dans le système  $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{NaBr}$ . Ces spectres ont été acquis pour des concentrations ions de a) 1 mol/L et b) 0,7 mol/L. On peut se rendre compte aisément qu'on inverse déjà plus de signal pour le système à 0,7 mol/L. Cela signe l'inefficacité totale de l'inversion pour cette concentration lors de l'application de l'impulsion de 180 degrés dans la séquence d'inversion – récupération. Pour le système b), le facteur d'efficacité  $A$  vaut 0,46 contre 0.51 pour le système a).



## Étude des interactions ions-surface aux interfaces oxyde/solution aqueuse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

### Résumé :

Dans cette thèse, nous caractérisons grâce à la RMN les interactions ions-surface dans les milieux hétérogènes oxyde/solutions aqueuses, à teneur en solide et en ions élevée (respectivement de 33 à 86% massique et de 0,1 à 2 mol/L). L'étude repose principalement sur l'utilisation de noyaux quadripolaires comme sondes de surface. La relaxation quadripolaire est exacerbée aux interfaces du fait du gradient de champ électrique (EFG) induit. La vitesse de relaxation longitudinale mesurée ( $R_1$ ) résultante est la moyenne des vitesses intrinsèques, expérimentées par les noyaux aux interfaces (surface) et dans le volume de l'électrolyte en raison de l'échange rapide entre ces deux sites. Dans la première partie de ce manuscrit, nous étudions des échantillons préparés à partir d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  de structure cristalline anatase ( $\text{TiO}_2$ \_325mesh), mélangée à des électrolytes aqueux variés ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bromures d'alcalins LiBr, NaBr, RbBr, CsBr). Les expériences de spectroscopie à simple impulsion et les mesures de  $R_1$  de l'azote ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) montrent que  $\text{TiO}_2$ \_325mesh acquiert des charges électriques de surface négatives en milieu aqueux (confirmé par des mesures de potentiel zêta). De ce fait, l'adsorption des ions  $\text{NH}_4^+$  prédomine aux interfaces, ce qui se traduit par un élargissement des raies de  $^{15,14}\text{N}$  et en une augmentation de leurs vitesses de relaxation  $R_1$ . Par ailleurs, les systèmes à base de sel alcalins utilisés pour étudier la différence d'affinité ions-surface, mettent en évidence le caractère déstructurant de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh. L'adsorption des cations alcalins à la surface de  $\text{TiO}_2$ \_325mesh se fait donc suivant la séquence  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . En second lieu, nous étudions l'influence de la nature de l'oxyde sur la réponse RMN des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Br}^-$ , dans des mélanges impliquant trois différents matériaux ( $\text{TiO}_2$ \_325mesh,  $\text{TiO}_2$ \_P25, et AKP-30 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )). Le suivi conjoint de l'évolution des  $R_1$  de  $^{23}\text{Na}$  et  $^{81}\text{Br}$  en fonction du pH, conduit à des tendances d'adsorption similaires à celles prédites par des mesures de potentiel zêta. Pour  $\text{TiO}_2$ \_325mesh nous montrons de plus, l'absence quasi-totale de sites de surface positifs ( $\text{Br}^-$  non adsorbés). La charge de surface négative de ce matériau est donc une charge « intrinsèque » et non globale (positifs + négatifs). La modélisation des courbes d'évolution de  $R_1$  nous donne des valeurs de PCN du même ordre de grandeur que celles obtenues par les mesures de potentiel zêta, pour des systèmes extrêmement dilués en ions (0,01 mol/L) et en solide (0,03 g/L). Finalement, la quantification des fractions de  $\text{Na}^+$  adsorbés à la surface  $\text{TiO}_2$ \_325mesh,  $\text{TiO}_2$ \_P25 et AKP-30 nous permet de déterminer une hiérarchie des affinités ions-surface du type  $\text{AKP-30} > \text{TiO}_2$ \_325mesh  $>$   $\text{TiO}_2$ \_P25.

Mots clés : adsorption, potentiel zêta, surface, RMN, quadripolaire, relaxation

## Probing ion-surface interactions at oxide/aqueous solution interfaces using nuclear magnetic resonance (NMR)

### Summary:

Herein, NMR is used to characterize ion-surface interactions in high solid and ion content (respectively 33-86% per mass and 0.1-2 mol/L) heterogeneous oxide/aqueous solution media. The study relies on the use of quadrupolar nuclei as local surface probes. The quadrupolar relaxation is enhanced at solid/liquid interfaces, due to the induced electric field gradient. The resulting longitudinal relaxation rate ( $R_1$ ) is an average value that takes into account the intrinsic  $R_1$  of ions at interfaces (surface) and that in the electrolyte bulk, due to the fast exchange of ions between these two sites. The first samples were made of pure anatase  $\text{TiO}_2$  powder ( $\text{TiO}_2$ \_325mesh), mixed with various aqueous electrolytes ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , alkali bromides LiBr, NaBr, RbBr, CsBr). Single pulse spectroscopy and nitrogen ( $^{14,15}\text{N}$ )  $R_1$  measurements (supported by zeta potential measurements) indicate that  $\text{TiO}_2$ \_325mesh acquires negative surface electric charges in aqueous media. Therefore,  $\text{NH}_4^+$  cations adsorption is predominant at the oxide/aqueous solution interfaces, resulting in a broadening of  $^{14,15}\text{N}$  signals and an enhancement in their relaxation rate. The alkaline salt systems used to study the competition between cations towards  $\text{TiO}_2$ \_325mesh particles, highlight the structure-breaking property of  $\text{TiO}_2$ \_325mesh. The adsorption of alkali cations at  $\text{TiO}_2$ \_325mesh surface is thus according to  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  sequence. Secondly, we study the influence of the oxide nature on  $\text{Na}^+$  and  $\text{Br}^-$  ions NMR response, in mixtures involving three different materials ( $\text{TiO}_2$ \_325mesh,  $\text{TiO}_2$ \_P25, and AKP-30). The joint monitoring of  $^{23}\text{Na}$  and  $^{81}\text{Br}$   $R_1$  evolution as a function of pH leads to adsorption trends similar to those predicted by the zeta potential measurements. We additionally show for  $\text{TiO}_2$ \_325mesh, the quasi-total absence of surface positive adsorption sites. Its negative surface charge is therefore an "intrinsic" rather than a global charge. The modeling of these pH-dependent  $R_1$  curves give PZC values of same order of magnitude as those obtained by zeta potential measurements in extremely ion and solid diluted (respectively 0.03 g/L and 0.01 mol/L) systems. Finally, quantification of  $\text{Na}^+$  fractions adsorbed on  $\text{TiO}_2$ \_325mesh,  $\text{TiO}_2$ \_P25 and AKP-30 surface results in an ion-surface affinity hierarchy such that  $\text{AKP-30} > \text{TiO}_2$ \_325mesh  $>$   $\text{TiO}_2$ \_P25.

Keywords: adsorption, zeta potential, surface, NMR, quadrupolar, relaxation



